ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

174. BAND HEFT 1 SEPTEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 24.00

Inhalt.

Seite

R. Klar, Über die Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff in Verbindung mit der Äthylenhydrierung. (Zweite Mitteilung.) (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 6. 35) 1

H. Reichardt, Elektrisches Strömungspotential bei turbulenter Strömung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 6. 35) 15

Zoltán Szabó, Über die Ionenaktivitäten der Salzsäure. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 6. 35) 22

Zoltán Szabó, Über Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionspotentiale. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 6. 35) 33

Chr. Winther, Über die Lichtempfindlichkeit einiger Reaktionen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 6. 7. 35) 41

Robert Jagitsch, Thermische Untersuchung an Aluminiumhydroxyd|Aluminiumoxyd nach der Emaniermethode. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 35) 49

Konstanty Hrynakowski und *Marja Samet*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten. (II. Mitteilung.) (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 7. 35) 60

Philipp Siedler, Bemerkungen zu den Arbeiten „Zur Theorie der Flotation". (Eingegangen am 30. 6. 35) 73

Julius Meyer, Über die cis-Zimtsäuren. (Eingegangen am 2. 8. 35) 77

Bücherschau.

NORD, F. F. und WEIDENHAGEN, R., Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. IV 78

ZART, A., Herstellung und Eigenschaften der Kunststoffe und Stapelfaser 80

Bibliografia Medica Argentina, Año 1934 80

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

L. Holub, *F. Neubert* und *F. Sauerwald*, Die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes bei konzentrierten schmelzflüssigen Lösungen durch Potentialmessungen. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 35.)

Manfred von Ardenne und *Erwin Haas*, Über eine Methode zur Messung von Lichtabsorption bei kleiner Lichtintensität und kurzer Einstellzeit. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 7. 35.)

G. Becker und *W. A. Roth*, Die Verdünnungswärme von Salpetersäure. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 35.)

Hans Tollert, Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. II. Über den Vergleich von spezifischen Ionenviscositäten mit anderen Ioneneigenschaften homologer Elemente. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 35.)

Franz Halla, Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus $A + B = AB$ und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem. (Eingegangen am 25. 7. 35.)

G. Ettisch und *R. Havemann*, Ideale und reale Eiweißlösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 8. 35.)

Gerhard Damköhler, Über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Adsorbentien. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 35.)

A. Eucken und *K. Bratzler*, Versuche zur elektrolytischen Trennung der Isotopen des Lithiums. (Eingegangen am 13. 8. 35.)

W. P. Kassanzew, Eine röntgenographische Untersuchung über das Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm aus Hämatit. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 5. 35.)

Fortsetzung 3. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

BAND 174

MIT 174 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1935 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 174.

Heft 1.

Ausgegeben im September 1935. Seite

R. Klar, Über die Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff in Verbindung mit der Äthylenhydrierung. (Zweite Mitteilung.) (Mit 5 Figuren im Text) 1

H. Reichardt, Elektrisches Strömungspotential bei turbulenter Strömung. (Mit 3 Figuren im Text) 15

Zoltán Szabó, Über die Ionenaktivitäten der Salzsäure. (Mit 3 Figuren im Text) 22

Zoltán Szabó, Über Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionspotentiale. I. (Mit 2 Figuren im Text) 33

Chr. Winther, Über die Lichtempfindlichkeit einiger Reaktionen. (Mit 1 Figur im Text) 41

Robert Jagitsch, Thermische Untersuchung an Aluminiumhydroxyd | Aluminiumoxyd nach der Emaniermethode. (Mit 9 Figuren im Text) 49

Konstanty Hrynakowski und *Marja Szmyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten. (II. Mitteilung.) (Mit 16 Figuren im Text) 60

Philipp Siedler, Bemerkungen zu den Arbeiten „Zur Theorie der Flotation" 73

Julius Meyer, Über die cis-Zimtsäuren 77

Bücherschau.

NORD, F. F. und WEIDENHAGEN, R., Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. IV 79

ZART, A., Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide und Stapelfaser 80

Bibliografia Medica Argentina, Año 1934 80

Heft 2.

Ausgegeben im September 1935.

A. Stern und *Hans Wenderlein*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. II. (Mit 10 Figuren im Text) 81

G. Becker und *W. A. Roth*, Die Verdünnungswärme von Salpetersäure. (Mit 2 Figuren im Text) 104

Manfred von Ardenne und *Erwin Haas*, Über eine Methode zur Messung von Lichtabsorption bei kleiner Lichtintensität und kurzer Einstellzeit. (Mit 2 Figuren im Text) 115

Georg N. Gorochowsky und *J. R. Protass*, Stabilität der Silberjodidsole. (Mit 6 Figuren im Text) 122

G. Patscheke und *C. Tanne*, Über die Löslichkeit der Alkalichloride, insbesondere ihre gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigem Ammoniak. (Mit 16 Figuren im Text) 135

Bücherschau.

HOLLUTA, J., Die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie 156

v. ENGEL, A. und STEENBECK, M., Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik. II. Bd. 157

Colloidal Electrolytes. A General Discussion held by the Faraday Society 158

Eingegangene Bücher 167

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Oktober 1935.

Seite

L. Holub, F. Neubert und *F. Sauerwald*, Die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes bei konzentrierten schmelzflüssigen Lösungen durch Potentialmessungen. (Mit 10 Figuren im Text) 161

G. Ettisch und *R. Havemann*, Ideale und reale Eiweisslösungen. (Mit 6 Figuren im Text) 199

Gerhard Damköhler, Über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Adsorbentien. (Mit 3 Figuren im Text) 222

Hans Tollert, Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. II. Über den Vergleich der spezifischen Ionenviscositäten mit anderen Ioneneigenschaften homologer Elemente. (Mit 4 Figuren im Text) . . 239

A. Sieverts und *H. Hagen*, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Drähte aus Legierungen des Palladiums mit Silber und mit Gold. (Mit 11 Figuren im Text) 247

A. Magnus, Die Ionenwanderung als molekularkinetisches Problem. (Mit 1 Figur im Text) 262

A. Eucken und *K. Bratzler*, Versuche zur elektrolytischen Trennung der Isotopen des Lithiums. (Mit 1 Figur im Text) 269

A. Eucken und *K. Bratzler*, Der elektrolytische Trennfaktor der Wasserstoffisotopen unter verschiedenen Versuchsbedingungen. (Mit 2 Figuren im Text) 273

W. H. Jansen, J. Heyes und *C. Richter*, Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien. V. Mitteilung: Die direkte photoelektrometrische Bestimmung der Alkalien . 291

E. Zintl und *K. Loosen*, Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekülen. (Mit 8 Figuren im Text) 301

E. Zintl und *W. Haucke*, Zur Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure H_3NO_4. (Mit 3 Figuren im Text) 312

Bücherschau.

MARX, E., Handbuch der Radiologie. Bd. VI, 2. Teil 317
MEISSNER, K. W., Spektroskopie 317
WULF, P. TH., Die Bausteine der Körperwelt 318
HEISENBERG, W., Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft 318
ZEHNDER, L., W. C. Röntgens Briefe an L. Zehnder 319
LANGENBECK, W., Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten . . . 319

Heft 5.

Ausgegeben im Oktober 1935.

A. Stern und *Hans Wenderlein*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. III. (Mit 6 Figuren im Text) 321

Peter A. Thiessen und *Jürgen v. Klenck* (mit Versuchen von *Hilde Gockowiack* und *Joachim Stauff*), Temperaturen und Wärmetönungen der genotypischen Umwandlung von Alkalisalzen langkettiger Fettsäuren. (Mit 14 Figuren im Text) 335

A. Sieverts und *G. Zapf*, Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium. (Mit 1 Figur im Text) 359

Seite

A. Sieverts und *H. Brüning*, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Tantaldrähte. (Mit 2 Figuren im Text) 365

W. P. Kasanzev, Eine röntgenographische Untersuchung über das Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm aus Hämatit durch Reduktion mit Gasen. (Mit 8 Figuren im Text) 370

O. Essin und *O. Matanzew*, Elektrodenpolarisation bei der Metallabscheidung aus den Lösungen der komplexen Cyanide. (Mit 8 Figuren im Text) . 384

Bücherschau.

KUHN, H., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. IX, Abschn. I, Atomspektren . . . 395

HILTNER, W., Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technische Produkte 395

MEITNER, L. und DELBRÜCK, M., „Der Aufbau der Atomkerne" 396

SAUER, E., Kolloidchemisches Praktikum 397

SPONER, H., Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme 398

DEFAY, R., Etude thermodynamique de la tension superficielle 398

WYCKOFF, R. W. G., The structure of crystals. Supplement for 1930—1934 to the second edition 398

DOUGLAS CLARK, C. H., The Elektronic structure and Properties of matter 399

Acta Physicochimica U.S.S.R. 399

Heft 6.

Ausgegeben im November 1935.

Arne Tiselius, Sorption und Diffusion von Ammoniak in Analcim. (Mit 5 Figuren im Text) 401

O. Reitz und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. II. (Mit 1 Figur im Text) 424

Gerhard Brauer, Über eine Reaktion von atomarem Jod mit Quarzglas . . . 435

S. Kilpi, Zur stufenweisen Titration einer zweibasischen Säure 441

Serg. Papkov, Die Viscosität und die Konstitution organischer Flüssigkeiten . 445

K. Ablesowa und *S. Roginsky*, Über eine Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungskatalysatoren. (Mit 4 Figuren im Text) 449

Edmund Schjänberg, Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Crotonsäureester 465

Eingegangene Bücher 472

Autorenregister von Band 174 473

Über die Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff in Verbindung mit der Äthylenhydrierung.

(Zweite Mitteilung[1]).)

Von

R. Klar.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 35.)

Es werden die Geschwindigkeiten der Hydrierung von Äthylen mit leichtem und schwerem Wasserstoff an einem Eisenkatalysator zwischen 0° und 175° C gemessen. Es wird gefunden, dass die Geschwindigkeit der Hydrierung mit schwerem Wasserstoff bis etwa 100° C kleiner ist als die mit leichtem Wasserstoff; bei höheren Temperaturen (bis 175° C untersucht) ist die Reaktion mit schwerem Wasserstoff schneller. An dem verwendeten Katalysator (Eisen aus Oxalat) findet man ein Maximum für die Geschwindigkeit der Hydrierung mit leichtem Wasserstoff bei etwa 125° C, für die mit schwerem bei etwa 150° C. Trägt man das Verhältnis der Geschwindigkeiten (K_{H_2}/K_{D_2}) gegen die entsprechende Temperatur auf, so erhält man ein Maximum bei etwa 55° C[1]).

Zur genaueren Bestimmung dieses Maximums wurden an einem zweiten Katalysator (gleichfalls Eisen aus Oxalat) Messungen der Hydrierungsgeschwindigkeiten zwischen 30° und 75° C ausgeführt. Das Maximum des Wertes K_{H_2}/K_{D_2} ergibt sich für die Temperatur von 53° C. Die Aktivierungswärme für die Hydrierung mit leichtem Wasserstoff wird zu 10·0 kcal berechnet, für die Hydrierung mit schwerem Wasserstoff ergibt sich für das niedrige Temperaturgebiet (d. h. bis 50° C) eine Aktivierungswärme von 8·0 kcal, für die höheren Temperaturen 12·5 kcal. Die Reaktion mit schwerem Wasserstoff wird so erklärt, dass bei den hohen Temperaturen der eigentlichen Hydrierung eine Austauschreaktion zwischen den Wasserstoffatomen des aktiv adsorbierten Äthylens und dem gleichfalls aktiv adsorbierten schweren Wasserstoff vorausgeht.

Geschwindigkeitsmessungen der Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff ergeben zwischen 80° und 120° C einen Wert von 1800 cal als Differenz der Aktivierungsenergie. Messungen an Nickel ergeben zwischen 0° und 30° C eine Differenz von 880 cal. Die Aktivierungswärme von Äthylen wird zu 12·5 kcal berechnet. Ein Vergleich der für die Adsorption gefundenen Aktivierungsenergien mit den für die Hydrierungsreaktionen berechneten wird durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Die Hydrierungsversuche wurden an einem Eisenkatalysator ausgeführt, der aus Eisen-II-oxalat hergestellt worden war. Die Herstellung selbst ist schon früher beschrieben worden[2]). Die Stabili-

[1]) Vgl. Vorveröffentlichung: Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 319.

[2]) Magnus, A. und Klar, R., Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 243.

sierung des Katalysators geschah durch Sintern im Vakuum und wurde durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrierungsreaktion bei 40° C jeweils kontrolliert. Nach 3tägigem Erhitzen auf 550° C unter dauerndem Pumpen erwies sich der Katalysator hinsichtlich seiner Aktivität als stabil: Die bei 40° C vorgenommenen Hydrierungsversuche zeigten konstante Geschwindigkeit. Zwischen den nun folgenden Messungen wurde der Katalysator stets bei 360° C 2 Stunden lang entgast. Die zuerst ausgeführten Messungen konnten am Ende der Untersuchung reproduziert werden, wodurch eine Änderung der katalytischen Aktivität des Eisens während der gesamten Versuchsreihe ausgeschlossen ist.

Die angeführten Werte für die Hydrierungsgeschwindigkeit sind als Druckabnahme/Zeit angegeben (willkürliche Einheiten). Sie sind nicht mit den in der Vorveröffentlichung wiedergegebenen Werten vergleichbar, da zwei verschiedene Katalysatoren zur Anwendung kamen. Die Hydrierungsversuche wurden ausgeführt mit einem gleichteiligen Gemisch von Äthylen und leichtem bzw. 99 %igen schweren Wasserstoff.

Tabelle 1.

t° C	30°	40°	45°	50°	55°	60°	75°
K_{H_2}	41	66	88	116	143	176	287
K'_{D_2}	22	33	41	49	61	85	185
K_{H_2}/K_{D_2}	1·86	2·0	2·15	2·37	2·34	2·07	1·56
$^1/T \cdot 10^3$	3·333	3·195	3·145	3·096	3·049	3·003	2·874

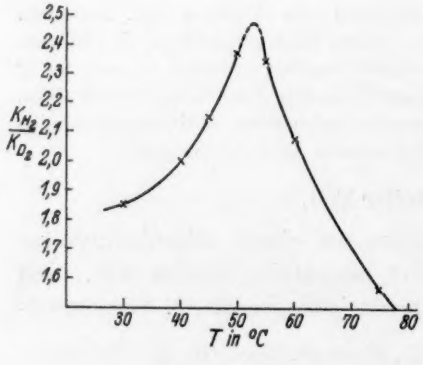


Fig. 1.

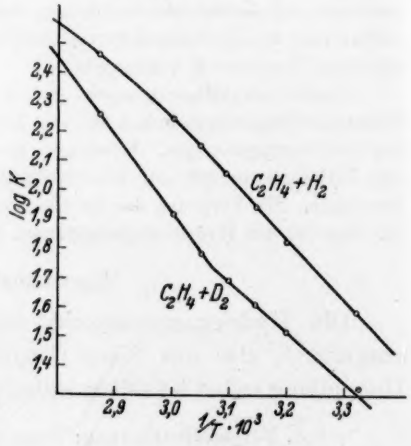


Fig. 2.

Die Temperaturabhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit ist aus Tabelle 1 für die Reaktion mit leichtem und schwerem Wasserstoff zu ersehen. Angeschlossen sind dieser Tabelle die Verhältniswerte K_{H_2}/K_{D_2}, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Fig. 2 zeigt die Darstellung der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen $1/T \cdot 10^3$. Besonders auffällig erscheint hierbei der deutliche Knick in der unteren Kurve (Reaktion $C_2H_4 + D_2$) bei 53° C. Für die Reaktion mit leichtem Wasserstoff errechnet man eine Aktivierungsenergie von 10·0 kcal. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit wird dargestellt durch die Gleichung:

$$K_{H_2} = 6{\cdot}07 \cdot 10^8 \cdot e^{-10000/RT}.$$

Für die Reaktion mit schwerem Wasserstoff erhält man für niedrige Temperaturen (bis 50° C) eine Aktivierungsenergie von 8·0 kcal und die Gleichung:

$$K_{D_2} = 1{\cdot}17 \cdot 10^7 \cdot e^{-8000/RT}.$$

Für höhere Temperaturen (55° C und höher) steigt die Aktivierungsenergie auf 12·5 kcal. Die Gleichung lautet dann:

$$K_{D_2} = 1{\cdot}16 \cdot 10^{10} \cdot e^{-12500/RT}.$$

Die Geschwindigkeiten der aktivierten Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff wurden an einer grösseren Katalysatormenge (etwa 10 g) untersucht. Bei niedriger Temperatur (25° und 50° C) waren nur Messungen mit leichtem Wasserstoff durchführbar. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie von 10 kcal. Für die höheren Temperaturen (80°, 100° und 120° C) errechneten sich die Beträge von 10·5 kcal für leichten und 12·3 kcal für den schweren Wasserstoff.

Die angeschlossenen Messungen der Geschwindigkeit der Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff an Nickel[1]) lieferten folgende Ergebnisse für Temperaturen von 0° bis 200° C: Die Aktivierungsenergien, wie die Adsorptionswärmen lassen sich nur aus Versuchen bei niedriger Temperatur bestimmen (0° und 30° C). Für die Aktivierungswärmen erhält man 1·5 kcal für den leichten Wasserstoff, für den schweren 2·37 kcal; die Adsorptionswärme beträgt rund 25 kcal (Abschätzung). Bei höherer Temperatur, besonders zwischen 40° und 100° C ,waren in beiden Fällen die beobachteten Adsorptionsgeschwindigkeiten undefiniert, so dass sie zur Berechnung kinetischer Daten nicht herangezogen werden konnten. Es wird hierauf später eingegangen werden.

[1]) Klar, R., Naturwiss. **22** (1934) 822.

Zu der bereits erwähnten Vorveröffentlichung über die Hydrierung von Äthylen mit leichtem und schwerem Wasserstoff soll noch hinzugefügt werden, dass es sich in dem dort benutzten Katalysator um ein weniger stark gesintertes Präparat handelte. Die gefundenen Aktivierungswärmen liegen dementsprechend etwas niedriger: Für die Reaktion von Äthylen mit leichtem Wasserstoff ergibt sich der Wert 9·2 kcal, die Reaktion mit schwerem Wasserstoff hat bei niedriger Temperatur einen Koeffizienten von 8·8 kcal, bei höherer als 55° C erhält man 11·5 kcal. Der Knick in der Kurve für die Reaktion mit schwerem Wasserstoff liegt auch hier bei etwa 55° C.

Theoretischer Teil.

Für Hydrierungsreaktionen an Katalysatoren gilt im allgemeinen folgendes Schema: Die Reaktionspartner (z. B. Wasserstoff und Äthylen) werden am Katalysator adsorbiert und aktiviert. Nach eingetretener Reaktion wird das Reaktionsprodukt desorbiert. Die Verhältnisse sind am einfachsten, wenn die Desorptionswärme des Reaktionsproduktes klein ist gegen die Adsorptionswärme der Reaktionspartner. Dies ist bei der Äthylenhydrierung mit leichtem und mit schwerem Wasserstoff der Fall. Da die Reaktion vorwiegend an Stellen höchsten Adsorptionspotentials verläuft, so sind die für diese Stellen geltenden Adsorptionswärmen[1]) einzusetzen:

Adsorptionswärmen von H_2 und D_2 $\sim$ 25 kcal[1])
„ „ C_2H_4 $\sim$ 16 „
„ „ C_2H_6 10 „

Die Aktivierung der adsorbierten Reaktionspartner geschieht durch Zuführung der erforderlichen Aktivierungsenergie. Prinzipiell ist für den Ablauf der Reaktion nur die Aktivierung eines Partners erforderlich:

$$C_2H_4\,(\text{ads.}) + H_2\,(\text{akt. ads.}) \rightarrow C_2H_6\,(\text{ads.}) \qquad (1)$$

$$C_2H_4\,(\text{akt. ads.}) + H_2\,(\text{ads.}) \rightarrow C_2H_6\,(\text{ads.}) \qquad (2)$$

Diese schematische Darstellung der Hydrierungsreaktion ist so aufzufassen, dass es sich in den Gleichungen (1) und (2) um Grenzfälle handelt, zwischen denen je nach der Versuchstemperatur Übergänge auftreten können, entsprechend dem Schema:

$$C_2H_4\,(\text{akt. ads.}) + H_2\,(\text{akt. ads.}) \rightarrow C_2H_6\,(\text{ads.}).$$

[1]) Vgl. Anm. 1, 2, S. 1.

Bei niedriger Temperatur (etwa bis 50° C) ist die Reaktion in bezug auf die Wasserstoffkonzentration erster Ordnung und unabhängig vom Äthylendruck[1]). Nur der Wasserstoff wird bei der Adsorption aktiviert. Das Äthylen erreicht in der adsorbierten Phase einen vom Aussendruck unabhängigen Sättigungswert. Die Aktivierung des Äthylens verläuft jedoch unmessbar langsam. Der Reaktionsverlauf entspricht Gleichung (1). Mit steigender Temperatur (über 50° C) wird die Äthylenkonzentration druckabhängig. Zugleich wird die Aktivierung des Äthylens beschleunigt, so dass die Konzentration aktiv adsorbierten Äthylens mit der des aktiv adsorbierten Wasserstoffes kommensurabel ist. Die Reaktion wird also in bezug auf die Konzentration des Reaktionsgemisches zweiter Ordnung[1]).

Verhindert man nun durch entsprechende Herstellung oder Nachbehandlung des Katalysators die Aktivierung des adsorbierten Wasserstoffes, so wird die Konzentration des aktiviert adsorbierten Äthylens für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend [gemäss Gleichung (2)]. Ein Beispiel hierfür ist die Hydrierung von Äthylen an einem partiell mit Kohlenoxyd vergifteten Nickelpräparat[2]).

Die Äthylenhydrierung selbst wird nach diesen Ausführungen so aufgefasst, dass die eigentliche Reaktion aus dem jeweils durch physikalische bzw. aktivierte Adsorption der Reaktionspartner gebildeten Vorgleichgewicht resultiert. Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante ist also:

$$K = f \cdot c_{H_2} \cdot e^{-Q_{H_2}/RT} \cdot c_{C_2H_4} \cdot e^{-Q_{C_2H_4}/RT}, \qquad (3)$$

c_{H_2} und $c_{C_2H_4}$ bedeuten hierin die Konzentrationen von Wasserstoff bzw. Äthylen in der adsorbierten Phase, der Exponentialausdruck gibt den Bruchteil aktiv adsorbierten Sorbats an.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Geschwindigkeitsmaxima der Hydrierung mit leichtem und schwerem Wasserstoff sind aus der Vorveröffentlichung zu ersehen. Das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei den höheren Temperaturen wird durch die fallende Konzentration der Reaktionspartner in der adsorbierten Phase zwanglos erklärt, es ermöglicht sogar bei günstigen Verhältnissen die Berechnung der Adsorptionswärmen[3]).

---

[1]) z. Strassen, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 81. [2]) Klar, R., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 215. [3]) Schwab, G. M., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 421.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption soll im folgenden für leichten und schweren Wasserstoff und für Äthylen beschrieben werden. Bei dieser Gelegenheit soll versucht werden, die Gesamtheit der zu beobachtenden Sorptionserscheinungen in bestimmte Gruppen definitionsgemäss aufzuteilen:

Die Adsorbentien sollen eingeteilt werden in homogene und inhomogene. Als homogen wird ein Adsorbens bezeichnet, wenn seine Oberflächenstruktur einheitlich ist. Ein Kriterium hierfür ist die Erfüllung des HENRYschen Gesetzes für kleine Belegungen mit Sorbat. Beispiel: Gut gereinigte Kohle, reines Silicagel usw. Ein Adsorbens ist inhomogen, wenn es in seiner Oberfläche Stellen erhöhten Adsorptionspotentials aufweist, wie Gitterfehler, Löcher, Ecken usw. Diese adsorptionsaktiven oder -intensiven Stellen bewirken bei sinkenden adsorbierten Mengen (A) ein ständiges Wachsen des A/p-Wertes und dementsprechend ein Ansteigen der molaren Adsorptionswärmen. Beispiel: Nickel- und Eisenpulver, Platinschwamm usw.

Die jede Adsorption verursachenden Kräfte sind entweder mehr „physikalischer" oder mehr „chemischer" Natur. Im ersten Falle haben wir es mit VAN DER WAALS- oder physikalischer Adsorption zu tun. Sie tritt besonders stark bei niedriger Temperatur auf (flüssige Luft) und liefert nur kleine Adsorptionswärmen. Sie verläuft ohne oder mit nur sehr kleiner Aktivierungsenergie und führt praktisch momentan zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes. Daher auch die Bezeichnung als ungehemmte oder Momentanadsorption.

Bei mittleren (0° C) und höheren Temperaturen tritt bei der Adsorption oft eine Betätigung chemischer Kräfte auf. Wir bezeichnen diese Art der Adsorption als Chemadsorption. Sie liefert eine hohe Adsorptionswärme, die durch physikalische Kräfte nicht erklärt werden kann. Sie ist abgesättigten Molekülen gegenüber stets mit einer Aktivierungsenergie verbunden, ist daher zeitbeanspruchend und kann als energetisch gehemmte Adsorption bezeichnet werden.

Wenn man über die Beschaffenheit des Adsorbats etwas aussagen will, so muss man die Chemadsorption nochmals in Gruppen einteilen, die sich voneinander energetisch unterscheiden. Handelt es sich bei der Chemadsorption um eine Wechselwirkung chemischer Kräfte zwischen Adsorbens und Adsorbat, die (bildlich gesprochen) nur zu einer Dehnung des sorbierten Moleküls führt, so soll dieser Zustand als Deformationsadsorption bezeichnet werden. Tritt eine

Dissoziation des sorbierten Moleküls ein, so spricht man von atomarer Adsorption, die ihrerseits zur Bildung einer Oberflächenverbindung führt. Nimmt das Teilchen bei der Adsorption elektrische Ladung auf oder gibt sie ab (z. B. Caesium an Wolfram), so kann dieser Zustand als ionale Absorption bezeichnet werden. Für keinen dieser Zustände wird ein definiertes Gewichtsverhältnis zwischen Adsorbens und Adsorbat gefordert. Tritt ein stöchiometrisches Verhältnis auf, so ist dieser Zustand nicht mehr als Sorption sondern als chemische Verbindung zu bezeichnen.

Der Ausdruck „Sorption" ist nur dann anzuwenden, wenn man keinerlei Angaben machen will, ob die Gasaufnahme an der Oberfläche oder im Innern erfolgt. Mit der Bezeichnung „aktiv" oder „aktiviert" sollen Adsorptionszustände gekennzeichnet sein, aus denen ein Sorbat mit einem gleichfalls adsorbierten Partner in chemische Reaktion treten kann. Die Anwendung dieser Bezeichnungen ist daher tunlichst auf katalytische Prozesse zu beschränken.

Wasserstoff wird bei tiefer Temperatur (flüssige Luft) in grossen Mengen VAN DER WAALS-mässig adsorbiert. Die Wärmetönung der VAN DER WAALS-Adsorption bei tiefer Temperatur beträgt etwa 1200 bis 1600 cal/Mol[1]). Um 0° C tritt an Adsorbentien mit adsorptionsaktiven Zentren Deformationsadsorption ein, für die sich eine mittlere Wärmetönung für relativ kleine Belegungen von 20 bis 25 kcal errechnet.

Neben der Deformationsadsorption beobachtet man eine sehr langsame weitere Wasserstoffaufnahme durch das Adsorbens, die bei Temperaturerhöhung auf 200° C und höher vorherrscht. Es ist dies die Adsorption zu atomarem Wasserstoff, die entsprechend der jeweiligen Adsorptionsaktivität des Adsorbens mit einer Aktivierungsenergie zwischen 10 und 20 kcal verbunden ist (vgl. hierzu und folgend das Adsorptionsschema von POLANYI[2])). Der Unterschied der geschilderten drei Typen der Adsorption ist durch die Höhe der Aktivierungsenergien gekennzeichnet. Für die Deformationsadsorption errechnet sich aus eigenen Messungen an Nickelpräparaten von einem Potential von 25 kcal ein Wert von 1500 cal für die Aktivierungsenergie für ein Temperaturintervall von 0° bis 30° C. Für die atomare Adsorption erhält man 15 kcal Aktivierungswärme.

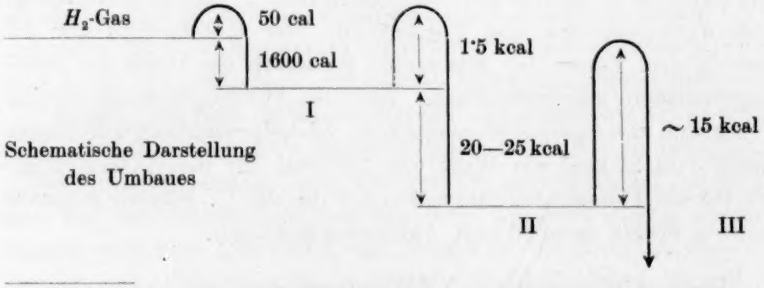
---

[1]) BENTON, A. F., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 202. [2]) Vgl. POLANYI, M., Z. Elektrochem. **27** (1921) 143.

Bei sehr langsamer Erwärmung tiefgekühlten Nickels erhielten BENTON und WHITE[1]) nach anfänglichem Abfall einen erneuten Anstieg der adsorbierten Menge schon bei −100° C. Es muss sich nach der hier geäusserten Ansicht bei diesem Effekt um eine Form von Chemadsorption handeln, die mit sehr kleiner Aktivierungsenergie verbunden ist (etwa 400 cal). Mit steigender Temperatur handelt es sich in dem beobachteten Gesamteffekt anfänglicher Desorption und erneuter Adsorption um einen Umbau der adsorbierten Phase vom Zustand physikalischer Adsorption unter stets wachsender Betätigung chemischer Valenzkräfte über die Deformationsadsorption zur atomaren Adsorption. Die Bildung irgendwelchen Adsorptionszustandes erscheint in diesem Sinne als eine Reaktion aus einem schnell eingestellten Vorgleichgewicht, wobei die Bildungsgeschwindigkeit durch die Höhe der Aktivierungswärme und die Sorbatkonzentration in der Vorstufe bestimmt wird:

$$K = f \cdot c \cdot e^{-Q/RT}. \tag{4}$$

Art der Adsorption	VAN DER WAALS oder physikalisch	Deformations-adsorption	Atomare Adsorption
Darstellung (schematisch)	O—O	O·····O	O O
	Oberfläche des Katalysators		
Wasserstoff an Nickel	I	II	III
Adsorpt.-W./Mol . . .	1600 cal	20 bis 25 kcal	
Aktivierungswärme .	< 50 cal	1·5 kcal	~ 15 kcal



[1]) BENTON, A. F. und WHITE, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 2325.

Der Umbau soll durch die beigefügte Skizze dargestellt sein. Die Konzentration c fällt nun mit steigender Temperatur durch Desorption aus der Phase entsprechend $b_0 \cdot e^{A/RT}$, während die Bildungsgeschwindigkeit des höheren Adsorptionszustandes entsprechend $e^{-Q/RT}$ wächst (A = Adsorptionswärme, b_0 = Adsorptionskoeffizient und Q = Aktivierungswärme).

Bei der Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff an Nickel tritt nun der Fall ein, dass die durch die höhere Aktivierungswärme bedingte kleinere Geschwindigkeit der Aktivierung des schweren Wasserstoffes durch dessen höhere Konzentration in der Vorstufe (c) kompensiert wird, so dass die beobachtete Adsorptionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur der des leichten Wasserstoffes gleich werden kann[1]). Eine zweite Schwierigkeit liegt bei diesen Adsorptionsmessungen darin, dass in dem untersuchten Temperaturintervall (besonders zwischen 50° und 150° C) zwei Sorptionsphasen (Deformations- und atomare Adsorption) in vergleichbaren Konzentrationen koexistent sind, so dass die gemessenen Geschwindigkeiten zusammengesetzte Grössen sind: Nach anfänglich hohen Geschwindigkeiten (für die Deformationsadsorption) erfolgt ein langsames Absinken bis auf den Geschwindigkeitswert für die atomare Adsorption. Die Messungen der Aktivierungswärmen für die Deformationsadsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff an Nickel wurden daher zwischen 0° und 30° C ausgeführt, da bei diesen Temperaturen die Geschwindigkeit der atomaren Adsorption sehr klein ist. Für leichten Wasserstoff ergab sich der Wert 1·49 kcal, für den schweren 2·37 kcal.

Die Adsorptionsmessungen an Eisen dienten der Messung der Aktivierungswärmen der atomaren Adsorption. Sie wurden bei 80°, 100° und 120° C ausgeführt. In diesem Temperaturintervall bildet sich das Vorgleichgewicht in Form der VAN DER WAALS- und Deformationsadsorption schnell aus. Die atomare Adsorption ist für leichten Wasserstoff mit 10·5 kcal, für den schweren mit 12·3 kcal Aktivierungswärme verbunden.

Aus diesen Zahlenwerten ergibt sich für die Deformationsadsorption ein Wert von 880 cal, für die atomare Adsorption 1800 cal als Unterschied zwischen leichtem und schwerem Wasserstoff.

---

[1]) KLAR, R., Naturwiss., loc. cit. Vgl. hierzu auch TAYLOR, H. S. und PACE, J. chem. Physics **2** (1934) 578.

Aktivierungswärmen	Deformationsadsorption	Atomare Adsorption
Für leichten Wasserstoff . .	1·49 kcal	10·5 kcal
Für schweren Wasserstoff . .	2·37 „	12·3 „
Differenz	880 cal	1800 cal[1])

Entsprechend dem gegebenen Adsorptionsschema entspricht nun die atomare Adsorption in bezug auf jedes einzelne adsorbierte Molekül einer Dissoziation in die Atome; wir erhalten also als Differenz der Aktivierungsenergie die Differenz der Nullpunktsenergien für leichten und schweren Wasserstoff. Bei der Deformationsadsorption tritt dagegen nur eine Dehnung des Moleküls ein. Es darf also dementsprechend als Unterschied der Aktivierungsenergien nur ein Bruchteil der Differenz der Nullpunktsenergien gefunden werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Äthylen wurde aus Messungen an Eisen[2]) und Nickel[3]) berechnet. An Eisen findet in dem beobachteten Temperaturintervall von 0° bis 40° C an der Oberfläche VAN DER WAALS-Adsorption, an den aktiven Zentren Deformationsadsorption statt. Eine schnelle gut messbare Aktivadsorption tritt erst bei höherer Temperatur (etwa 75° C) ein. Die Aktivadsorption wurde an Nickel bei 75°, 100° und 125° C untersucht.

Die Messungen an Eisen ergaben bei fallenden Konzentrationen in der adsorbierten Schicht steigende Werte für die molare Adsorptionswärme bis 12 kcal. Da für die reaktionskinetische Betrachtung der Äthylenhydrierung die aktiven Zentren des Adsorbens eine besondere Rolle spielen, so wurde die Gesamtmenge des Sorbats rechnerisch aufgeteilt in den Bruchteil des Äthylens an den aktiven Zentren und den an der reinen Oberfläche[2]). Für einen Druck von 1 mm *Hg* ist diese Verteilung in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2.

Temperatur	0° C	20° C	40° C	
Gesamtbetrag der Adsorption	3·7	2·4	1·1	Mikromol.
Ads. Menge an akt. Zentren	2·4	1·4	0·9	„

Aus den errechneten Isothermen für die Adsorption an den aktiven Zentren wird die molare Adsorptionswärme von 16·0 kcal/Mol ge-

[1]) FARKAS, A. und L., Proc. Roy. Soc. London **144** (1934) 467. [2]) MAGNUS, A. und KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 243. [3]) KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 215.

funden. Die Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Menge ist allgemein gegeben durch die Funktion:

$$c_T = f \cdot c_0 \cdot e^{A/RT}. \tag{5}$$

Diese Gleichung ist jedoch für die gefundene Adsorptionswärme von 16·0 kcal nicht erfüllt: Der gefundene Abfall der adsorbierten Menge mit steigender Temperatur ist wesentlich kleiner als der berechnete. Die gefundenen Mengen sind in Übereinstimmung mit Gleichung (5) nur durch eine Erhöhung der molaren Adsorptionswärmen mit steigender Temperatur darzustellen:

Tabelle 3.

Temperaturr in °C	0° C	20° C	40° C	60° C
Adsorbierte Menge gefunden . . .	2·4	1·4	0·9	
Adsorbierte Menge berechnet . . . für $A = \text{const} = 16$ kcal	2·4	0·3	0·07	0·013
Adsorbierte Menge für . . . . . steigendes A	2·4	1·3	0·72	0·30
A steigend in kcal	16·0	16·8	17·7	18·7

Dieser „beobachtete Anstieg" der molaren Adsorptionswärmen ist nun folgendermassen zu deuten: Das aktive Eisenpräparat ist ein Adsorbens mit stark nuanciertem Adsorptionspotential. Die aktiven Zentren adsorbieren mit höherer molarer Wärmetönung (16·0 kcal) als die Oberfläche (etwa 6 kcal). Dazwischen finden wir alle Übergangspotentiale in einer bestimmten Verteilung. In der nebenstehenden Skizze soll diese Verteilung schematisch wiedergegeben werden, dass die Zahl der aktiven Stellen gegen die jeweilige Höhe ihres Adsorptionspotentials aufgetragen ist. Nehmen wir nun eine bestimmte (kleine) Belegung des Adsorbens an, so verteilt sich das Sorbat entsprechend der Verweilzeit jedes einzelnen Moleküls:

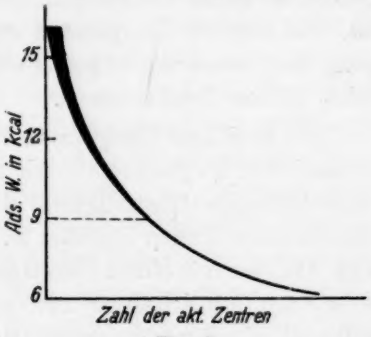


Fig. 3.

$$\tau_T = \tau_0 \cdot e^{A/RT}. \tag{6}$$

Die Stellen hohen Potentials (grosser Wert von A) werden also stärker belegt als solche niederen Potentials. In der Skizze ist dies so dargestellt, dass alle Stellen mit einem Potential von weniger als 9 kcal

als unbelegt angesehen werden. Wird nun die Temperatur erhöht, so tritt die Desorption, wiederum entsprechend der Verweilzeit des einzelnen Moleküls, zuerst an den Stellen niederen Potentials ein. Dies besagt aber, dass die Verteilung der Gesamtmenge des Sorbats mit steigender Temperatur so verändert wird, dass eine prozentuale Anreicherung an Stellen höheren Potentials eintritt. Da wir aber in der molaren Adsorptionswärme eine Grösse errechnen, die jeweils für die gleiche Zahl adsorbierter Moleküle gilt, so muss an Adsorbentien mit nuanciertem Potential die molare Adsorptionswärme mit steigender Temperatur gleichfalls steigen, wodurch das entgegen der Aussage von Gleichung (5) gefundene verhältnismässig schwache Absinken der adsorbierten Mengen mit steigender Temperatur genügend erklärt ist. Gleichung (5) geht über in die Form:

$$c_T = f \cdot c_0 \cdot e^{A(T)/RT}. \tag{7}$$

Für die aktivierte Adsorption von Äthylen wird eine Aktivierungswärme von 12·5 kcal berechnet.

Der Mechanismus der Hydrierungsreaktion mit leichtem Wasserstoff ist eingangs an Hand kinetischer Betrachtungen beschrieben worden. Wir haben gesehen, dass die Reaktion bei tiefen Temperaturen erster Ordnung in bezug auf die Wasserstoffkonzentration ist. Bei höherer Temperatur wird sie zweiter Ordnung. Die Hydrierung mit schwerem Wasserstoff gestattet nun, einen weiteren Einblick in den Mechanismus.

Bei niedriger Temperatur verläuft die Hydrierung mit schwerem Wasserstoff langsamer als mit leichtem entsprechend der geringeren Aktivierungsgeschwindigkeit des schweren Wasserstoffes. Übereinstimmend finden Rideal, A. und L. Farkas[1]) bei der Hydrierung von Äthylen mit einem Gemisch von leichtem und schwerem Wasserstoff eine Anreicherung von schwerem Wasserstoff im Reaktionsgemisch mit fortschreitender Reaktion.

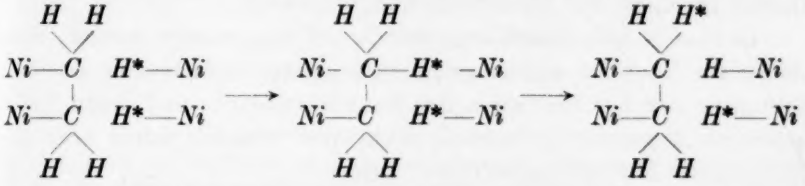
Bei höherer Temperatur wird die Reaktion zweiter Ordnung: Aktiviertes Äthylen und aktivierter Wasserstoff sind Träger der Reaktion. Der Hydrierung selbst geht nach Rideal und Farkas[1]) ein Austausch des leichten Wasserstoffes des Äthylens gegen schweren Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch voraus. Dieser Austausch konnte durch Bestimmung der Konzentration des schweren Wasser-

[1]) Rideal, Farkas, A. und L., Proc. Roy. Soc. London **146** (1934) 630.

stoffes im Reaktionsgemisch bestimmt werden. Der Verteilungskoeffizient wird von den genannten Autoren höher als Eins gefunden:

$$D\text{-Verteilung} = \frac{(C_2H_3D)(H_2)}{(C_2H_4)(HD)} > 1\ ^{1}).$$

Der Mechanismus des Austausches ist von HORIUTI und POLANYI[2]) untersucht worden und wird folgendermassen formuliert:



Für die hier beschriebenen Hydrierungsversuche mit schwerem Wasserstoff bei Temperaturen über 50° C bedeutet dies, dass der eigentlichen Hydrierung in der aktiv adsorbierten Phase eine Primärreaktion vorausgeht:

$$C_2H_4 + D_2 \rightleftarrows C_2H_3D + HD \quad \downarrow\uparrow \quad C_2H_2D_2 + H_2$$

Diese Primärreaktion führt zur Einstellung des D-Verteilungsgleichgewichtes. Sie wird vermutlich eine kleinere Aktivierungsenergie erfordern als die Hydrierung selbst. Da der Austausch aber nur über aktiv adsorbiertes Äthylen erfolgen kann, so wird nur bei tiefer Temperatur (bis 50° C) eine Hydrierung mit reinem, schwerem Wasserstoff ablaufen, bei höherer Temperatur wird aktiv adsorbiertes Austauschäthylen mit seinem Austauschgemisch von leichtem und schwerem Wasserstoff reagieren. Für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (Austausch und Hydrierung) ist bei hoher Temperatur also die Aktivierungsgeschwindigkeit des Äthylens massgebend. Die Erhöhung der Aktivierungswärme der Reaktion mit steigender Temperatur von 8·0 kcal auf 12·5 kcal ist unter Voraussetzung dieses Mechanismus verständlich.

Eine quantitative Behandlung der Hydrierung mit leichtem und schwerem Wasserstoff ist auf Grund des vorhandenen Materials noch nicht möglich, wie auch die Anwendung der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Kinetik auf diesen speziellen Fall der Äthylenhydrierung wegen

---

[1]) Vgl. KLAR, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. [2]) HORIUTI, J. und POLANYI, M., Nature **134** (1934) 377. Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 1164.

der beobachteten, hohen Aktivierungswärmen auf grosse Schwierigkeiten stösst. Unbedingt erforderlich sind noch genaue Angaben über die adsorbierten Mengen und die Adsorptionswärmen von leichtem und schwerem Wasserstoff an Katalysatoren mit inhomogener Oberfläche. Versuche, diese Daten festzustellen, werden zur Zeit im hiesigen Institut von A. MAGNUS und G. SARTORI ausgeführt und dürften in Kürze zur Veröffentlichung kommen.

In diesem Zusammenhange soll darauf hingewiesen werden, dass die für die Reaktion angegebenen Aktivierungswärmen ohne Berücksichtigung der Konzentration der Reaktionspartner und deren Temperaturabhängigkeit berechnet sind. Sie können daher nur als „scheinbare Aktivierungswärmen" gelten.

Herrn Dr. H.-J. SCHUMACHER bin ich für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Elektrisches Strömungspotential bei turbulenter Strömung.

Von

H. Reichardt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung, Göttingen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 35.)

Aus Grenzschichtbetrachtungen folgt, dass die Strömung in der Doppelschicht auch bei Turbulenz im Rohrinnern eine zähe Strömung bleibt und dass daher die HELMHOLTZsche Gleichung auch für das Strömungspotential bei turbulenter Rohrströmung gilt. Tatsächlich zeigen die Versuche, dass das Verhältnis Strömungspotential/Druckdifferenz konstant ist, unabhängig von der Strömungsform.

A. Einleitung.

In der gedruckten Dissertation des Verfassers[1]) wurde als Ergebnis einer nachträglichen Untersuchung mitgeteilt, dass das elektrische Strömungspotential auch bei turbulenter Strömung proportional der herrschenden Druckdifferenz ist. Die Messungen selbst, die diese Proportionalität beweisen, wurden bislang nicht veröffentlicht, da seinerzeit beabsichtigt war, sie gemeinsam mit anderen, allgemeineren Untersuchungen zu publizieren. Es war nämlich beabsichtigt, die elektrokinetische Methode weiter auszubauen zu einem Verfahren zur direkten Ermittlung der Schubspannung an der Wand. Es hat sich aber herausgestellt, dass schon allein wegen der Schwierigkeit, elektrisch homogene Oberflächen zu erzielen, eine elektrokinetische Schubspannungsbestimmung als allgemeine hydrodynamische Messmethode nicht in Frage kommt. Nur in speziellen Fällen lassen sich die elektrischen Messungen hydrodynamisch verwerten.

Die Messungen über das elektrische Strömungspotential bei Turbulenz seien im folgenden mitgeteilt.

B. Grenzschichtbetrachtungen.

Der turbulente Zustand besteht bekanntlich darin, dass der mittleren Geschwindigkeit eines Flüssigkeitsteilchens unregelmässige

---

[1]) Elektrische Potentiale bei laminarer und bei turbulenter Strömung. Nachtrag S. 39. Göttingen 1928.

Geschwindigkeitsschwankungen überlagert sind. Die Schwankungen erfolgen nach allen drei Koordinaten. Für den turbulenten Reibungsmechanismus bzw. für die Schubkräfte, die die turbulente Strömung auf die Oberfläche eines Körpers ausübt, sind die Schwankungen in der Strömungsrichtung und die Schwankungen senkrecht zur Oberfläche massgebend. Es sei u' die Geschwindigkeitsschwankung in der Strömungsrichtung, v' die Schwankung senkrecht zur Oberfläche und ϱ die Dichte der Flüssigkeit, dann gilt für die turbulente Schubspannung τ' die von REYNOLDS abgeleitete Beziehung:

$$\tau' = \varrho \overline{u'v'}. \tag{1}$$

Die gesamte Schubspannung τ ist um die Schubspannung der inneren Reibung grösser als τ':

$$\tau = \varrho \overline{u'v'} + \mu \frac{d\bar{u}}{dy}. \tag{2}$$

(μ = Zähigkeitskoeffizient, y = Wandabstand, $\bar{u}$ = mittlere Strömungsgeschwindigkeit.)

In der Grenzschicht um den Körper kann man nun zwei Zonen unterscheiden: Im äusseren Teil der Grenzschicht, im eigentlichen turbulenten Gebiet, ist die Schubspannung durch innere Reibung zu vernachlässigen gegenüber der Schubspannung durch den turbulenten Impulsaustausch. Dort gilt also $\tau \sim \varrho \overline{u'v'}$. In der Nähe der Wand dagegen überwiegt gerade das Schubspannungsglied der inneren Reibung vor dem turbulenten Schubspannungsglied. Denn mit wachsender Wandnähe verringern sich $\bar{u}$ und u' und in besonders starkem Masse die Querkomponente v', während andererseits du/dy verhältnismässig gross ist. Das wandnahe Gebiet der Grenzschicht ist eine Art Laminarschicht, da dort nur reine Zähigkeitskräfte wirksam sind.

Wegen der turbulenten Vorgänge im äusseren Teil der Grenzschicht schwankt das Druckgefälle in der Laminarschicht zeitlich und örtlich. Es schwankt daher auch die Geschwindigkeit der zähen Wandströmung. Grössere Schwankungen erfolgen selbstverständlich nur parallel zur Wand, da $v'/\bar{u}$ mit wachsender Wandnähe notwendigerweise verschwindet.

Für die elektrokinetischen Betrachtungen ist nun die Tatsache massgebend, dass die elektrische Doppelschicht in praktisch vorkommenden Fällen tief innerhalb der laminaren Wandschicht liegt.

Nach PRANDTL und NIKURADSE[1]) ist die „Dicke" der Laminarschicht:

$$\delta \sim 0{\cdot}1\,\mu/\sqrt{\varrho\tau_0} \sim 0{\cdot}14\,\mu/\sqrt{\varrho\,\Delta p\,r/l}. \qquad (3)$$

(τ_0 = Schubspannung an der Wand, r = Rohrradius; Δp = Druckdifferenz über der Rohrlänge l der ausgebildeten Strömung. Die Grösse δ ist natürlich nur ein grössenordnungsmässiger Wert, da der Übergang des turbulenten Zustandes in den laminaren allmählich erfolgt.) Setzt man z. B. in (3) $r/l \sim 1/50$; $\Delta p \sim 1$ Atm. $\sim 10^6$ Dyn/cm^2; $\varrho \sim 1$; $\mu \sim 0{\cdot}01$, so ist $\delta \sim 10^{-5}$. Um auf die Grössenordnung der Doppelschichtdicke 10^{-7} zu gelangen, müsste der Druckunterschied über der Länge l 10^4 Atm. betragen.

Die gesamte aufzuwendende Druckdifferenz ist gleich der Druckdifferenz über der Strecke l plus dem Druckunterschied über dem restlichen Rohrgebiet. Diese zusätzliche Druckdifferenz ist mindestens so gross wie der Druckabfall in der Anlauflänge.

Bei der Strömung durch eine Düse erhält man sehr grosse τ_0. Die elektrische Doppelschicht befindet sich dann in der Grenzschicht der Düsenströmung. Diese ist im vorderen Teil sicher laminar; ob sie im weiteren Strömungsverlauf turbulent wird, hängt von den näheren Umständen ab. Ob die technische Möglichkeit besteht, bei kurzen Düsen in der elektrischen Doppelschicht Turbulenz zu erzwingen, soll hier nicht untersucht werden.

Da sich die Turbulenz nur im Rohrinneren befindet, hat sie, abgesehen von den Schwankungen der Schubspannung τ_0 in der Doppelschicht, keinen Einfluss auf die elektrokinetischen Erscheinungen[2]). Der Strömungsstrom eines vorgegebenen Rohres hängt ausschliesslich von der Strömungsgeschwindigkeit der Wandladungen (bzw. der Schubspannung τ_0) ab, unabhängig von der Strömungsform im Rohrinneren. Insbesondere gilt die von HELMHOLTZ für die POISEUILLEsche Strömung abgeleitete Gleichung für das Strömungspotential:

$$E = (sD\zeta/4\pi\mu)\,\Delta p \cdot \qquad (4)$$

unabhängig von der Strömungsform. Die Strömung muss lediglich „ausgebildet" sein. (s = spezifischer Widerstand der Flüssigkeit; D = Dielektrizitätskonstante; ζ = elektrokinetische Potentialdifferenz; Δp = Druckdifferenz über der Rohrstrecke, über der das Strömungspotenzial abgegriffen wird. Bei Turbulenz bedeuten E und Δp die Mittelwerte des Potentiales bzw. des Druckes.)

[1]) NIKURADSE, I., Gesetzmässigkeiten der turbulenten Strömung in glatten Rohren, Z. Ver. dtsch. Ing. Forschungsheft 356, S. 29. [2]) Näheres siehe in der Arbeit des Verfassers: Elektrokinetische Vorgänge in Kapillaren, Z. physik. Chem. **166** (1933) 433.

C. Apparatur.

Die Messungen wurden mit destilliertem Wasser ausgeführt. Als wirksamer Druck diente der hydrostatische Druck, den das destillierte Wasser im unteren Ende eines 4·75 m langen und 4·3 cm weiten Glasrohres ausübt, das vertikal an der Wand befestigt ist. In dieses Druckrohr münden in verschiedenen Höhen Ablaufrohre ein. Die Ablaufrohre laufen am Druckrohr entlang bis zu dessen unterem Ende, wo sie durch Hähne verschliessbar sind. Das Druckrohr wird aus Vorratsballons mit destilliertem Wasser gespeist und zwar bis zu einer Höhe, bei der das aus den Ballons ausfliessende überschüssige Wasser durch ein Ablaufrohr ausfliessen kann. In das Druckrohr

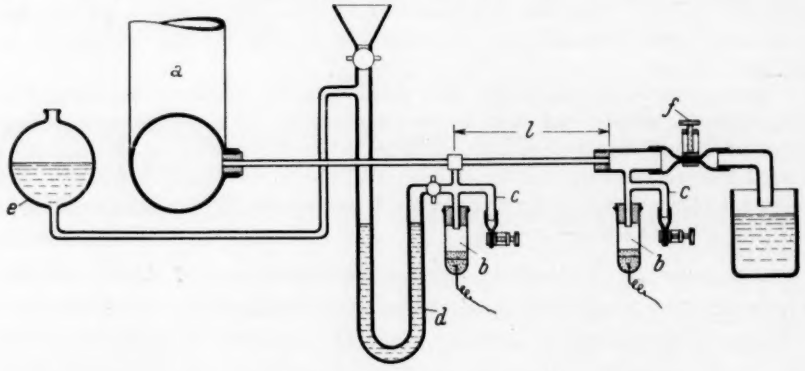


Fig. 1.

münden zwölf Ablaufrohre ein, es können daher zwölf Druckhöhen eingestellt werden.

Die Messungen des Strömungspotentiales bei Turbulenz wurden an einer Glaskapillaren von 52·84 cm Länge und einem inneren Radius $r = 0{\cdot}082$ cm ausgeführt. Die Kapillare, die an das untere Ende des Druckrohres (*a*) (Fig. 1) angeschlossen ist, hat 20·75 cm vom Auslauf entfernt eine Bohrung. Der Kapillarteil vom Einlauf bis zur Bohrung ist die Anlaufstrecke, und der hintere Teil von $l = 20{\cdot}75$ cm Länge ist die Messstrecke. Der Einlauf ist scharfkantig. Die Anlaufstrecke ist so lang, dass bei den verwendeten Drucken nur ausgebildete Strömung (Druckabfall proportional der Rohrlänge) in der Messstrecke vorhanden war.

An die Bohrung in der Kapillare und an den Auslauf sind Normalelektroden (*b*) angeschlossen. Durch die an den Elektroden ange-

brachten Stutzen (c) kann man Wasser ablaufen lassen und dadurch nach oben diffundiertes KCl entfernen. Diese Massnahme wurde häufig wiederholt, so dass KCl weder in die Kapillare noch in den Auslauf gelangte. Die Bohrung steht ausser mit der Elektrode noch mit einem Quecksilbermanometer (d) in Verbindung, dessen anderer, mit Wasser gefüllter Schenkel an ein Niveaugefäss (e) angeschlossen ist. Der Wasserspiegel des Niveaugefässes liegt in der Höhe der Kapillarachse. Das Manometer misst die Druckdifferenz über der Messstrecke l. (Um die Messstrecke elektrisch nicht kurz zu schliessen, durfte der zweite Schenkel des Manometers nicht mit dem Auslauf verbunden werden.) Zum Abstellen der Strömung dient der Quetschhahn f.

In Fig. 2 ist der Anschluss der mit Manometer und Elektrode in Verbindung stehenden Leitung (m) an die Bohrung (n) dargestellt. Die Leitung (m) ist von einer Schelle (o) umfasst, die in eine Art Schraubzwinge (p) übergeht. m mündet in einen flanschartigen zylindrisch ausgeschliffenen Teil aus, der durch Anziehen der Schraube (q) mittels einer Gummidichtung gegen die Kapillare gepresst wird.

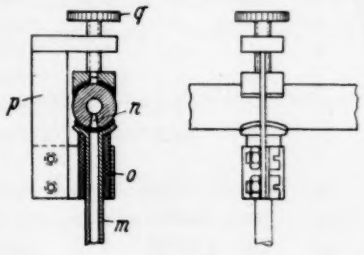


Fig. 2.

Die gesamte Apparatur einschliesslich der Vorratsballons ist mit Bernstein gegen Erde isoliert.

Die Potentialmessungen wurden mit einem Quadrantenelektrometer ausgeführt.

D. Messergebnisse.

In Tabelle 1 bedeuten: WS die cm Wassersäule der Druckhöhen, Δp die Druckdifferenz über der Messstrecke (Quecksilbersäule minus Wassersäule), Q die Ausflussmenge (cm^3/s), R die aus der Ausflussmenge bestimmte Reynoldssche Zahl, E das Strömungspotential (Skalenteile).

In Fig. 3 sind die Reynoldsschen Zahlen R und die Strömungspotentiale E aufgetragen.

Die ausgezogenen R-Kurven stellen die aus den gemessenen Drucken berechneten Reynoldsschen Zahlen dar. Die Reynoldsschen Zahlen wurden nach dem Poiseuilleschen bzw. nach dem Blasiusschen Widerstandsgesetz berechnet. Für das verwendete Kapillarrohr ist:

$R = 311\ \Delta p$ für Laminarströmung

und $R^{7/4} = 37400\ \Delta p$ für Turbulenz.

Tabelle 1.

Druckhöhe	WS	Δp	Q	R	E	$E/\Delta p$	Bemerkungen über die Manometeranzeige
1	26·5	0·75	0·75	255	$4·0_5$	$5·_5$	
2	45	1·35	1·24	420	$6·8_0$	$5·_0$	
3	66	1·80	1·71	580	$9·4_5$	$5·_0$	
4	86	2·35	2·15	730	12·2	5·2	
5	106·5	2·75	2·54	865	$14·2_5$	5·2	
6	126·5	3·15	2·90	985	16·3	5·2	gelegentlich kleine Stösse
7	146·5	3·7	3·19	1080	$19·0$	$5·1_5$	stärkere Schwankungen
8	167	4·3	3·41	1160	22·4	5·2	„ „
9	186	5·1	3·56	1210	26·5	$5·2_5$	sehr starke Schwankungen
10	206	5·8	3·67	1250	30·6	5·3	„ „ „
11	226	6·6	3·77	1280	33·9	$5·1_5$	Schwankungen werden kleiner
12	246	7·25	3·86	1310	$36·9_5$	5·1	nur noch geringe Unruhe des stark gedämpften Manometers, herrührend von den normalen turbulenten Druckschwankungen
14	286	8·25	4·11	1400	42·1	5·1	
16	356	10·25	4·73	1550	52·1	5·1	
17	407	11·65	4·89	1660	59·4	5·1	
					Mittel:	5·10	

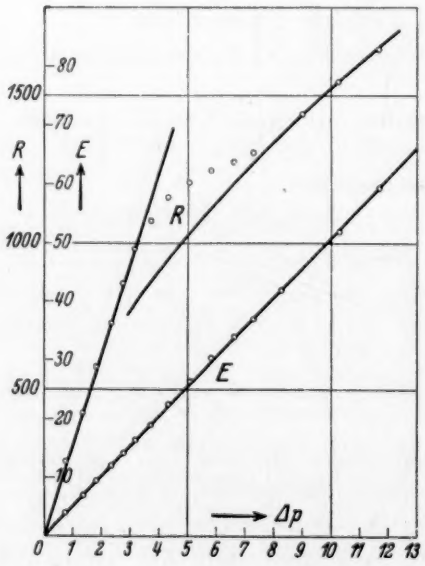


Fig. 3.

Aus der Lage der Messpunkte für R erkennt man, dass die Strömung bei $R = 1000$ laminar, und oberhalb $R = 1400$ turbulent ist. Zwischen $R = \sim 1100$ und $R \sim 1400$ liegt das durch starke Schwankungen des Druckes und der Durchflussmenge gekennzeichnete Übergangsgebiet. Die Strömung ist dann zeitweilig laminar, zeitweilig turbulent. Die hier gemessenen Ausflussmengen bzw. Reynoldsschen Zahlen stellen also Mittelwerte dar. Das Schwanken rührt daher, dass bei beginnender Turbulenz

die Durchflussmenge bzw. die REYNOLDSsche Zahl sinkt, die Strömung dadurch wieder laminar wird, wodurch auch wieder die REYNOLDSsche Zahl wächst usw.

Die Messpunkte für das Strömungspotential liegen für den gesamten Messbereich auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden. Das Strömungspotential ist also proportional der Druckdifferenz sowohl bei Laminarströmung als auch bei Turbulenz, und zwar gilt in beiden Fällen der gleiche Proportionalitätsfaktor.

Im Übergangsgebiet ist das Verhältnis $E/\Delta p$ etwas grösser als bei ausgebildeter Strömung. Hier ist zu beachten, dass das Wechseln der Strömungsform ein instationärer Vorgang ist. In solchen Augenblicken ist also die Strömung in der Messstrecke nicht mehr ausgebildet.

Die Schwankungen des Strömungspotentiales konnten wegen der Trägheit des Elektrometers kaum wahrgenommen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung von Mitteln der Notgemeinschaft ausgeführt.

Göttingen, Juni 1935.

Über die Ionenaktivitäten der Salzsäure.

Von

Zoltán Szabó.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 35.)

Die Bestimmung von Ionenaktivitäten kann mit Hilfe der EMK von Flüssigkeitsketten mit Überführung geschehen, falls die Diffusionspotentiale genügend genau bekannt sind. Die Werte der Diffusionspotentiale können folgenderweise bestimmt werden:

Es seien f_1 und f_2 die Ionenaktivitätskoeffizienten bei den Konzentrationen m_1 und m_2, γ_1 und γ_2 die entsprechenden mittleren Aktivitätskoeffizienten und ε das Diffusionspotential. Dann wird die gefundene EMK E_g der Salzsäurekonzentrationskette

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1 m_1}{f_2 m_2} + \varepsilon = E_g.$$

Wir definieren eine fiktive EMK E_b durch die folgende Gleichung:

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\gamma_1 m_1}{\gamma_2 m_2} = E_b.$$

Aus der experimentellen Verfolgung der Werte von $E_g - E_b$ geht hervor, dass sie bis zur Konzentration 0·2 mol. eine lineare Funktion von $\log m$ bilden. Die Neigung der Gerade $E_g - E_b = F(\log m)$ ist genau gleich der Neigung von

$$\varepsilon = (E_g + E_g')/2 = f(\log m)$$

(wo E_g die EMK der Kationenkette, E_g' die EMK der Anionenkette ist), eine Gleichung, die wenigstens bei sehr grossen Verdünnungen (unter 0·01 mol.) die Diffusionspotentiale angeben muss (näheres siehe im Text). Auf diese Weise kann man also die Diffusionspotentiale zwischen verschieden konzentrierten Salzsäurelösungen experimentell bestimmen. Diese Werte weichen von den nach HENDERSON berechneten um etwa 3% ab. Nun können wir die Ionenaktivitätskoeffizienten bestimmen und finden, dass sie bis zur Konzentration 0·2 mol. einander und den mittleren Aktivitätskoeffizienten gleich sind.

Zur Bestimmung von Ionenaktivitäten bieten Konzentrationsketten mit Überführung eine Möglichkeit. Bei solchen Ketten tritt aber stets ein Diffusionspotential ε auf, dessen Bestimmung durch die bisherigen Rechnungen und Messungen keine befriedigenden Ergebnisse gab. Bei der Behandlung dieses Problems gab es bisher zwei Richtungen. Die amerikanischen Forscher LEWIS, HARNED[1]) und TAYLOR[2]) haben den Zusammenhang zwischen der Ionenaktivität

[1]) HARNED, H. S., J. physic. Chem. **30** (1926) 433. [2]) TAYLOR, P. B., J. physic. Chem. **31** (1927) 1478.

und Überführungszahl untersucht. Da letztere als Funktion der Ionenaktivitätskoeffizienten (IK) experimentell nicht bestimmbar ist, muss man zur Berechnung von ε irgendeine willkürliche Annahme heranziehen. Das Postulat von MacInnes[1]), dass die beiden IK des KCl bei jeder Konzentration gleich sind und dass in gleich konzentrierten Lösungen von 1-1-wertigen Salzen mit einem gemeinsamen Ion der IK des gemeinsamen Ions immer denselben Wert besitzt, ist nur bei sehr verdünnten Lösungen gültig. Die Berechnung von ε auf Grund dieses Postulats ist aber nicht eindeutig. Harned hat gezeigt, dass man ebensogut mit irgendeinem anderen IK rechnen kann, wenn nur die Definitionsgleichung

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{m(\nu^{\nu} \cdot \nu'^{\nu'})^{1/\nu+\nu'}} = (f^{\nu} f'^{\nu'})^{1/\nu+\nu'} \qquad (1)$$

erfüllt ist.

Eine andere Richtung (Nernst[2]), Henderson[3]), Planck[4]) und Mitarbeiter[5])) geht von Annahmen über die Struktur der Diffusionsschicht aus und berechnet ε mit Hilfe der Ionenbeweglichkeiten. Diese Berechnung kann aber nur bei sehr vereinfachten Annahmen ausgeführt werden, welche experimentell nicht realisierbar sind. Sitte[6]) hat durch optische Messungen gezeigt, dass diese Annahmen nicht einmal annähernd erfüllt sind. Übrigens rechnen diese Gleichungen noch mit Ionenkonzentrationen, was heute nicht mehr statthaft ist.

Wegen dieser Schwierigkeiten haben manche Forscher die Bestimmung der IK für überflüssig gehalten[7]). Es wurde sogar die Möglichkeit der Definition und Bestimmung von IK in Abrede gestellt. Nach Guggenheim[8]) sollen nur die Aktivitätskoeffizienten von Ionenpaaren, d. h. mittlere Aktivitätskoeffizienten experimentell bestimmbar sein; für die IK soll nur die Konvention übrig bleiben.

Eine so weitgehende Behauptung ist nicht annehmbar[9]). Die folgenden Untersuchungen bieten eine Möglichkeit (gegenwärtig bis zur Konzentration 0·2 mol.) die IK zu bestimmen.

---

[1]) MacInnes, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 1086. [2]) Nernst, W., Z. physik. Chem. **2** (1888) 613; **4** (1889) 129. [3]) Henderson, P., Z. physik. Chem. **59** (1907) 118; **63** (1908) 325. [4]) Planck, M., Wied. Ann. **39** (1890) 161; **40** (1890) 561. Ber. Berl. Akad. **1933**, 362. [5]) Plettig, V., Ann. Physik **5** (1930) 736. Shu-Tsu-Chang, Ann. Physik **16** (1933) 513. [6]) Sitte, K., Z. Physik **91** (1934) 622, 642, 651. [7]) Taylor, P. B., loc. cit. [8]) Guggenheim, E. A., J. physic. Chem. **33** (1929) 842; **34** (1930) 1540. [9]) Brönsted, J. N. und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 128.

Das Potential, welches eine Elektrode gegen eine Lösung annimmt, wird durch die Differenz der freien Energie der Ionen in der Elektrode bzw. in der Lösung eindeutig bestimmt. Die EMK einer Kette mit Überführung und mit zwei gleichartigen Elektroden für 1-1-wertige Elektrolyte ist

$$E_g = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1 m_1}{f_2 m_2} + \varepsilon, \tag{2}$$

wo f_1 und f_2 die IK des potentialbestimmenden Ions bei den Konzentrationen m_1 und m_2 bedeuten. Wenn wir ε irgendwie bestimmen können und dann m_1 in Gleichung (2) so klein wählen, dass $f_1 = 1$, so liefert die Gleichung f_2. Bei unendlich verdünnten Lösungen sind aber die beiden IK definitionsmässig einander und dem mittleren Aktivitätskoeffizienten gleich. Bei steigenden Konzentrationen nehmen die IK zunächst ab, sie bleiben aber einander noch gleich. Nur bei höheren Konzentrationen beginnt eine Abweichung der beiden IK voneinander und auch vom mittleren Aktivitätskoeffizienten. Die erwähnte Definitionsgleichung (1) bleibt natürlich bei jeder Konzentration gültig.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das Verhältnis des mittleren Aktivitätskoeffizienten und der IK zueinander zu erforschen. Wir definieren eine fiktive EMK E_b durch die Gleichung

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \gamma_1 m_2 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \gamma_2 m_2 = E_b, \tag{3}$$

wo γ_1 und γ_2 die zu den Konzentrationen m_1 und m_2 gehörigen mittleren Aktivitätskoeffizienten bedeuten. Wird diese Gleichung von Gleichung (2) subtrahiert, so erhalten wir

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1 \gamma_2}{f_2 \gamma_1} + \varepsilon = E_g - E_b. \tag{4}$$

Wählen wir jetzt die eine Konzentration m_2 sehr klein, so wird definitionsmässig der mittlere Aktivitätskoeffizient bei dieser Konzentration gleich dem IK $\gamma_2 = f_2$ und Gleichung (4) vereinfacht sich zu

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1}{\gamma_1} + \varepsilon = E_g - E_b. \tag{5}$$

Wird jetzt aus unseren Messungsergebnissen $E_g - E_b$ als die Funktion von $\log m$ dargestellt, so erhalten wir einen linearen Zusammenhang bei *HCl* bis zur Konzentration 0·2 mol.; darüber ist die Kurve schon gekrümmt (Fig. 1 und Tabelle 1). Gleichzeitig finden wir, dass E_g als Funktion von $\log m$ dargestellt ebenfalls eine Gerade ergibt (Fig. 1). (Endlich kann man berechnen, dass auch $\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\gamma_1 m_1}{\gamma_2 m_2}$ linear mit dem Logarithmus der Konzentration verläuft.)

Tabelle 1.

Konzentration mol.	Mittlerer Aktivitätskoeffizient γ	EMK der Kationenkette E_g mV	EMK der Anionenkette E'_g mV	E_b mV	$E_g - E_b$ mV	$E'_g + E_b$ mV	f	f'
0·00390	0·937	10·04	— 45·44	27·74	— 17·70	— 17·70	0·937	
0·01190	0·897	Beziehungskonzentration					0·897	
0·01980	0·875	— 4·26	20·32	— 12·27	8·01	8·05	0·875	
0·04865	0·829	— 11·57	53·58	— 34·26	22·69	(19·32)	0·829	
0·1311	0·778	— 20·09	96·30	— 57·94	37·85	38·36	0·778	
0·2448	0·760	— 24·66	121·74	— 73·24	48·58	48·50	0·753	0·766
0·4415	0·755	— 30·00	146·34	— 88·53	58·53	57·81	0·743	0·767
0·7678	0·772	— 34·44	165·94	— 103·30	68·86	(62·64)	0·714	0·834
1·304	0·865	— 40·00	200·08	— 119·80	79·80	80·18	0·714	1·048
2·082	1·033	— 45·36	227·10	— 136·20	90·84	90·90	0·729	1·429
4·266	1·85	— 56·86	277·24	— 169·80	112·94	107·44	$1·02_4$	$3·34_3$
6·310	3·59	— 68·68	324·78	— 196·80	128·12	127·98	1·22	10·59

Bei den eingeklammerten Werten war das Gleichgewicht $HgCl \mid HCl$ nicht ganz richtig eingestellt.

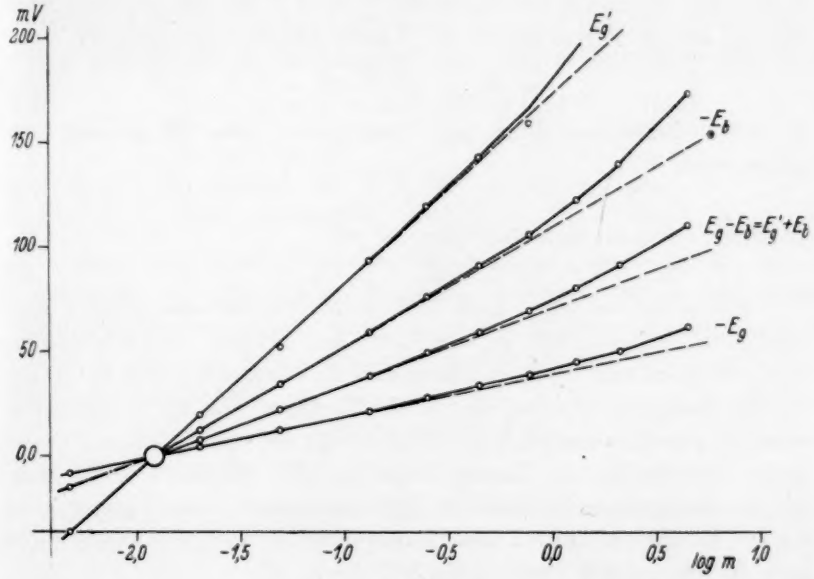


Fig. 1.

Nun ist es gänzlich unwahrscheinlich, dass sich, wenn ε selbst keine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration ist, durch die Addition von $\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1}{\gamma_1}$ und ebenfalls von $\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1 m_1}{f_2 m_2}$ ein linearer

Zusammenhang ergäbe. Man kann viel eher erwarten, dass die genannten Grössen entweder konstant sind oder auch linear mit dem Logarithmus der Konzentration verlaufen. Wir folgern also mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit, dass ε eine lineare Funktion von $\log m$ ist, wenigstens bei kleinen Werten von m[1]).

Die Bestimmung von ε kann nun folgenderweise geschehen:

Es sei eine Kette mit Überführung so hergestellt, dass zwei gleiche Elektroden, reversibel in bezug auf das Kation und gleichzeitig zwei andere gleiche Elektroden, reversibel in bezug auf das Anion durch die gleiche Flüssigkeitsschicht verbunden sind. Nun wird die EMK der Kationenkette

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln f_1 m_1 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln f_2 m_2 + \varepsilon = E_g \tag{6}$$

und die EMK der Anionenkette

$$-\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln f_1' m_1 + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln f_2' m_2 + \varepsilon = E_g' \tag{7}$$

(wo f_1 und f_2 die IK der Kationen, f_1' und f_2' die der Anionen sind), da ε in beiden Fällen gleich ist. Durch Addition erhalten wir

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1 f_2'}{f_1' f_2} + 2\varepsilon = E_g + E_g'. \tag{8}$$

In erster Näherung kann man annehmen, dass bei grossen Verdünnungen

$$\frac{f_1}{f_1'} = \frac{f_2}{f_2'}. \tag{9}$$

Dadurch reduziert sich Gleichung (8) zu

$$\varepsilon = (E_g + E_g')/2. \tag{10}$$

Wenn wir die für ε nach Gleichung (10) bei sehr kleiner Konzentration ($m_2 = 0{\cdot}0039$, $m_1 = 0{\cdot}01190$, bei welchen Konzentrationen noch die Annahme (9) nach Lewis und Randall als gültig betrachtet werden kann) erhaltenen Werte als Funktion von $\log m$ darstellen, erhalten wir eine Gerade, deren Neigung mit der von $E_g - E_b = F(\log m)$ genau übereinstimmt. Daraus folgt, dass $E_g - E_b$ mit ε selbst gleich ist, das logarithmische Glied in (8) verschwindet, also f gleich γ ist, bis zur Konzentration 0·2 mol.; dadurch erhält auch die Annahme (9) eine experimentelle Bestätigung.

Bei höheren Konzentrationen als 0·2 mol. kann man noch keine sicheren Aussagen über die Ursache der Krümmung der Kurve $F(\log m)$ machen.

---

[1]) In der folgenden Arbeit wird bewiesen, dass auch die Summe zweier Diffusionspotentiale $HCl \mid HCl$ und $HCl \mid KCl$ eine lineare Funktion von $\log m$ ist.

Wenn wir die EMK der Kationenkette und der Anionenkette als Funktion von $\log m$ graphisch darstellen, so finden wir, dass die EMK der Anionenkette stärker von der Geraden abweichen als die der Kationenkette. Dies kann durch zwei Ursachen hervorgerufen werden:

1. entweder ändert sich der IK des Anions mit steigender Konzentration stärker als γ und der IK des Kations; oder

2. wächst ε hier schon stärker als linear mit dem Logarithmus der Konzentration.

Es ist ganz unwahrscheinlich, dass ε oberhalb 0·2 mol. weniger als linear mit $\log m$ wächst, da in diesem Fall die IK des Anions und des Kations sehr stark voneinander abweichen müssten. Bei einmal molarer Konzentration wäre das Verhältnis f'/f schon etwa 10.

Wir können die IK auch über 0·2 mol. abschätzen, wenn wir annehmen, dass ε über diese Konzentration ebenso verläuft wie darunter. Dass dieses Verfahren nicht ganz unberechtigt ist, geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor: Bei 4 mol. Konzentration beträgt die Abweichung von dem linear extrapolierten Wert:

Diffusionspotentiale $HCl \mid HCl + HCl \mid KCl$	2·8 mV
$E_g - E_b$	16·0 „
Kationenkette E_g	8·6 „
Anionenkette E'_g	34·0 „
Mittlere Aktivitäten	25·5 „

Man sieht also, dass die Abweichung hauptsächlich von der Änderung der Aktivitätskoeffizienten herrühren muss, der Beitrag von ε macht wesentlich weniger aus. Die Werte von f und f' in Tabelle 1 sind bei Konzentrationen höher als 0·2 mol. unter dieser Annahme berechnet.

Experimenteller Teil.

Es wurden die EMK von Ketten

$$Pt \mid H_2,\ \underset{m_1}{HCl} \mid \underset{m_2}{HCl},\ H_2 \mid Pt$$

und

$$Hg \mid HgCl,\ \underset{m_1}{HCl} \mid \underset{m_2}{HCl},\ HgCl \mid Hg$$

bei 25° C gemessen. Die Bezugskonzentration m_1 wurde bei sämtlichen Messungen konstant gehalten, $m_1 = 0{\cdot}01190$. Bei dieser Konzentration kann man noch genaue Messungen ausführen, und die Erfüllung der Bedingung $f = f' = \gamma$ ist von vornherein zu erwarten.

Auf Grund von Gleichung (10) wurde die direkte Messung des Diffusionspotentials zwischen Lösungen von $m_1 = 0{\cdot}01190$ mol. und $m_2 = 0{\cdot}00390$ mol. mit der grössten Sorgfalt ausgeführt.

Bereitung der Wasserstoffelektroden. Es wurde eine Elektrode mit strömendem Gas benutzt, das Gefäss ist in Fig. 2 abgebildet. Zwei Faktoren sind zur richtigen Einstellung des Potentials unbedingt notwendig: entsprechende Platinierung der Elektroden und genügende Menge von sehr reinem strömendem Wasserstoff.

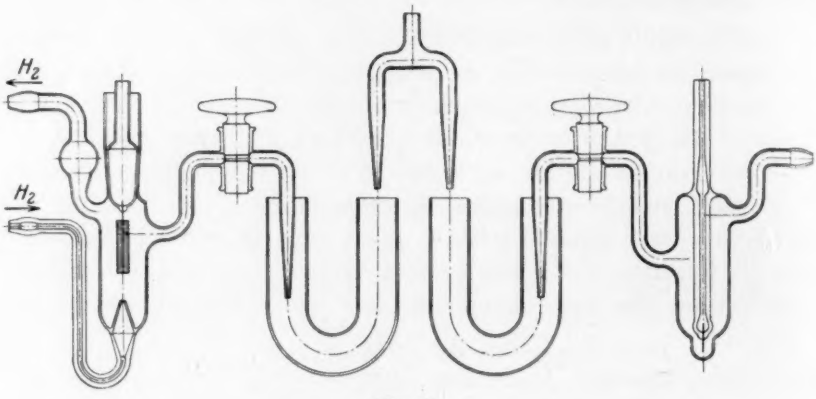


Fig. 2.

Zuerst wollte ich das Platinblech nach der Vorschrift von Ellis[1]) aus reiner Platinchloridlösung platinieren, welche nach diesem Autor kein Blei enthalten darf. Obwohl diese Vorschrift genau eingehalten wurde, ist die Abscheidung nicht gelungen; statt Platinschwarz erhielt ich eine graue, dichte Schicht. Güntelberg[2]) hat zwar keinen Unterschied zwischen der Platinierung mit und ohne Bleizusatz gefunden, Hevesy und Somaya[3]) haben aber nur mit Bleizusatz guten Platinschwarz erhalten. Ich habe auf folgendem Wege gute Ergebnisse erzielt:

Das Platinblech wurde mit geschmolzenem Kaliumbisulfat gereinigt, dann mit Lummer-Kurlbaumscher Lösung unter Anwendung einer Netzanode platiniert. Die Stromstärke wurde so eingestellt, dass an der Kathode eine schwache Gasentwicklung zu beobachten

[1]) Ellis, H. J., J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 737. [2]) Güntelberg, E., Z. physik. Chem. **123** (1926) 199. [3]) Hevesy, G. und Somaya, T., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 41.

war. Nach $^1/_2$ Stunde wurde die Elektrolyse beendet, die Elektrode gewaschen und in verdünnter Schwefelsäure 6 bis 8 Stunden lang kathodisch polarisiert und dann noch über Nacht in Leitfähigkeitswasser mit 220 Volt zur vollständigen Reinigung ähnlich behandelt.

Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und durch ein glühendes Kupferrohr geleitet, dann mit konzentrierter Natronlauge und destilliertem Wasser gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 1·2 bis 1·5 cm^3 pro Sekunde. Das Potential stellte sich innerhalb 2 Stunden ein.

Bei exakten Messungen muss man darauf achten, dass der Gasdruck im Elektrodengefäss genau konstant bleibt. Der Wasserstoffdruck wurde durch die Höhe der zu durchquerenden, abschliessenden Wassersäule immer so eingestellt, dass er mit Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur (bzw. Wasserdampftension) genau 760 mm trocken bei 0° ausmachte. So kann man viel mühsame Korrektionsrechnungen ersparen. Auf diese Weise vorbereitete und behandelte Elektroden erwiesen sich sehr konstant und reproduzierbar. In gleicher Lösung zeigten zwei Elektroden nie mehr als 0·02 mV Abweichung.

Bereitung der Kalomelelektrode. Über Bereitung von Kalomelelektroden hat Ellis[4]) ausführlich berichtet. Sehr wichtig ist die genaue Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Kalomel und Salzsäure. Mehrere Forscher heben hervor, dass die Anwesenheit von Sauerstoff die Einstellung eines reproduzierbaren Potentials verhindert. Ausserdem darf der Elektrolyt den Platinkontakt nicht berühren. Dazu wurde ein passendes Gefäss konstruiert (Fig. 2). Der Platinkontakt wurde amalgamiert und wenigstens 15 mm trockene Quecksilberschicht darüber gegossen. Darauf kommt die zu untersuchende Lösung, welche vorher in einer, vor das Elektrodengefäss geschalteten Falle ins Gleichgewicht gebracht wurde. Das geschieht folgenderweise:

Eine Glasfalle wird mit ungefähr 0·5 g Quecksilber, 0·1 bis 0·2 g mit dem zum untersuchenden Elektrolyt gewaschenen Kalomel und der entsprechenden Menge des Elektrolyten beschickt. Eine andere Falle wird noch vor diese Falle geschaltet und mit demselben Elektrolyten gefüllt, in welcher das durchströmende Gas die entsprechende Wasserdampftension annehmen kann. Das Elektrodengefäss und die

[4]) Ellis, H. J., loc. cit.

zwei Fallen wurden in einen Thermostat gesetzt und mit durchströmendem Stickstoff (welcher ebenso wie der Wasserstoff gereinigt wurde) bei konzentrierteren Lösungen ($m < 0{\cdot}5$) 24 Stunden, bei verdünnteren 48 Stunden lang gerührt. Dadurch wurde der Sauerstoff völlig verjagt und das Gleichgewicht eingestellt. Nun wurde die mit dem Elektrolyt und Kalomel beschickte Falle um die Zu- und Ableitungsröhren als Achse nach oben gedreht, wodurch der mit dem Kalomel gesättigte Elektrolyt durch den Stickstoff in das Elektrodengefäss gedrückt wurde. Nach der Füllung zeigen solche Elektroden bisweilen Differenzen von 1 bis 2 mV, die aber in einigen Stunden bis auf 0·02 bis 0·04 mV zurückgehen. Der innere Widerstand der Elektroden ist verhältnismässig nicht gross, die EMK der Ketten sind auf 0·01 mV messbar. Es ist sehr wichtig, dass die Elektroden bei konstanter Temperatur gehalten werden, da sonst das Gleichgewicht irreversibel gestört und das Potential geändert wird.

Sämtliche benutzte Präparate waren pro analysi bzw. reinste Chemikalien. Doppelt destilliertes Wasser wurde benutzt und die Leitfähigkeit kontrolliert. Die Konzentration wurde durch Titrieren bestimmt und in Molen pro 1000 g Wasser ausgedrückt.

Messanordnung. Zur Verbindung von Wasserstoff- und Kalomelelektroden gleicher Konzentration diente der eine Schenkel eines U-Rohres, das mit dem betreffenden Elektrolyten gefüllt wurde. Ein anderes Elektrodenpaar tauchte in einen Schenkel eines zweiten U-Rohres. Die beiden freien Schenkel der U-Rohre wurden mit einem Heber verbunden, welcher mit der spezifisch leichteren Lösung gefüllt war. Die Elektroden der Kationen bzw. Anionenketten waren also durch dieselbe Flüssigkeitsschicht verbunden, das Diffusionspotential war also in beiden Fällen das gleiche (siehe Fig. 3). Die ganze Einrichtung fand in einem Thermostat von etwa 120 Liter Platz, welcher auf $25{\cdot}00 \pm 0{\cdot}02°$ C eingestellt war.

Die EMK wurde mit einem Kompensator von Typ Otto Wolff gemessen. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-10} A.

Die Messungen wurden wie folgt ausgeführt:

Nach der Bereitung der Kalomelelektrode wurde die Durchströmung mit Wasserstoff begonnen und nach 1 Stunde die EMK der Ketten ohne Überführung gemessen und Messung in Zeiträumen von 30 Minuten wiederholt. Eine konstante EMK hat sich in 2 bis 2·5 Stunden eingestellt. Jetzt wurden die U-Röhren mit einem ent-

sprechenden Heber verbunden. Nach der Einstellung des stationären Zustandes (was nur einige Minuten dauerte) konnte die konstante EMK der Ketten mit Überführung beobachtet werden. Bei richtiger Behandlung zeigen die Beobachtungen 3 bis 5 Stunden lang Schwankungen von höchstens 0·02 bis 0·04 mV. Die Mittelwerte der Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sei bemerkt, dass $E_g - E_b$ und $E'_g - E_b$ nach der Theorie gleich sein sollen. In der Tat zeigt sich ein Fehler von einigen Hundertstel bis einigen Zehntel Millivolt. Diese Abweichung erklärt sich durch den Fehler der mittleren Aktivitätskoeffizienten und der Interpolation.

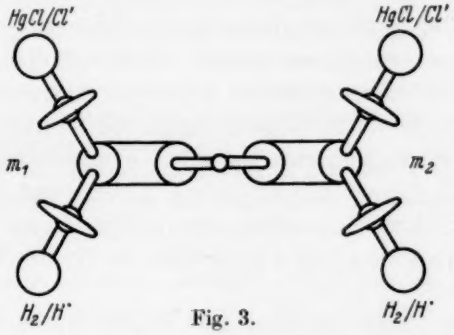


Fig. 3.

Die Werte von f und f' wurden bei höheren Konzentrationen ($m > 0{\cdot}2$) mit linear extrapoliertem ε berechnet, stellen also eine Näherung dar. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass die wahren Werte zwischen die so berechneten Werte und die entsprechenden mittleren Aktivitätskoeffizienten fallen.

Diskussion der Messergebnisse.

Unsere Folgerungen aus den Messergebnissen weichen in zwei wichtigen Punkten von den bisherigen Anschauungen ab.

Erstens stimmt der bei sehr grossen Verdünnungen gemessene Wert von ε mit dem nach HENDERSON berechneten nicht überein. Unsere empirische Gleichung für das Diffusionspotential $HCl \mid HCl$ bei 25° lautet

$$\varepsilon = -36{\cdot}79 \log (m_1/m_2).$$

Zwischen den Konzentrationen 0·001 und 0·01 mol. beträgt also $\varepsilon = 36{\cdot}79$ mV, während man nach HENDERSON mit den Ionenbeweglichkeiten für $U_{H^+} = 350{\cdot}8$ und für $V_{Cl^-} = 76{\cdot}60$ den Wert 37·92 mV

erhält. Die Abweichung beträgt also 1·13 mV, bei einer Messgenauigkeit von 0·02 mV. Somit ist es experimentell bewiesen, dass die Gleichung von HENDERSON nur annähernde Werte für das Diffusionspotential liefert.

Das zweite wichtige Resultat ist, dass die IK beider Ionen der Salzsäure bis zur Konzentration 0·2 mol. einander und den mittleren Aktivitätskoeffizienten gleich sind.

Nach der Annahme von MACINNES[1]) hat der IK des gemeinsamen Ions in gleich konzentrierten Lösungen von verschiedenen 1-1-wertigen Elektrolyten denselben Wert. LEWIS und RANDALL[2]) haben dieses Postulat dahin erweitert, dass der IK eines beliebigen Ions nur von der gesamten Ionenstärke abhängt. So könnten wir von einem experimentell bestimmten oder willkürlich festgesetzten IK ausgehend die entsprechenden Werte für alle anderen Ionen bestimmen. MACINNES hat vorgeschlagen, die Aktivitätskoeffizienten der Ionen des Kaliumchlorids bei allen Konzentrationen als gleich anzusehen. Auf diesem Grund haben LEWIS und RANDALL[3]) die „individuellen" Aktivitätskoeffizienten einiger Ionen berechnet.

Bei der Ionenstärke von 0·1 erhielten sie für die IK von H^+ 0·84 und von Cl^- 0·79.

Unsere Ergebnisse stimmen mit diesen Werten nicht überein, daher können das Postulat von MACINNES und die Regel von LEWIS und RANDALL schon bei diesen Konzentrationen nicht aufrecht erhalten werden.

Zum Schluss möchte ich meinen besten Dank Herrn Privatdozent Dr. ST. v. NÁRAY-SZABÓ aussprechen, der diese Arbeit durch sein Interesse und Ratschläge gefördert hat. Gleichfalls bin ich dem Rockefeller Fonds für die Unterstützung mit Apparaten zu Dank verpflichtet.

---

[1]) MACINNES, loc. cit. [2]) LEWIS und RANDALL, Thermodynamik, deutsch von O. REDLICH. 1927. S. 328. [3]) LEWIS und RANDALL, loc. cit., S. 329.

Szeged, Theoretisch-physikalisches Institut der Universität.

Über Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionspotentiale. I.

Von

Zoltán Szabó.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 35.)

Die Konzentrationsabhängigkeit von verschiedenen Diffusionspotentialen wird mit Hilfe von Flüssigkeitsketten mit zwei identischen Elektroden untersucht, wie z. B. $Hg|HgCl$, a mol. $HCl|x$ mol. $HCl|b$ mol. $KCl|a$ mol. HCl, $HgCl|Hg$

Zwischen Lösungen verschiedener Konzentration eines Elektrolyten ist das Diffusionspotential von der Struktur der Übergangsschicht unabhängig, konstant und reproduzierbar Das Prinzip der Superposition ist streng gültig

Zur Erreichung von konstanten und reproduzierbaren Diffusionspotentialen zwischen Lösungen verschiedener Elektrolyten muss die Übergangsschicht eine zylindrische Symmetrie besitzen

Die Summe der Diffusionspotentiale in den oben genannten Ketten erwies sich als eine lineare Funktion des Logarithmus der Salzsäurekonzentration bis 0·5 Mol.

In der vorangehenden Arbeit[1]) wurde bewiesen, dass das Diffusionspotential Salzsäure|Salzsäure bis zur Konzentration 0·2 Mol eine lineare Funktion von $\log m$ ist. Aus den Gleichungen von NERNST und HENDERSON würde diese Tatsache nur dann folgen, wenn die Ionenbeweglichkeiten konzentrationsunabhängig und die Dissoziationsgrade gleich Eins wären, was offenbar nicht der Fall ist. HARNED und TAYLOR drücken das Diffusionspotential durch die Gleichung

$$\varepsilon = \sum_i \frac{RT}{N_i \mathfrak{F}} \int t_i \, d \ln a_i$$

aus, wo t_i die Überführungszahl, a_i die Aktivität des Ions i bedeuten. Auf einen linearen Zusammenhang zwischen ε und $\log m$ könnte man auf Grund dieser Gleichung schliessen, wenn das Integral

$$\sum_i \int t_i \, d \ln a_i$$

über alle Ionen summiert von dem Logarithmus der Konzentration linear abhänge.

Die früheren sogenannten „experimentellen Daten" zur Bestimmung von ε sind wegen der vielen ihnen anhaftenden Unsicherheiten ungeeignet, einen solchen Schluss zu rechtfertigen. Es schien daher

[1]) Siehe die vorangehende Arbeit: SZABÓ, Z., Über die Ionenaktivitäten der Salzsäure. Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 22.

wünschenswert, die bei der Untersuchung von $HCl|HCl$-Ketten erhaltenen Ergebnisse auch auf anderem Wege zu prüfen. Dazu wurden Flüssigkeitsketten mit zwei identischen Elektroden angewandt, deren EMK also nur von Diffusionspotentialen herrühren, wie z. B.

$$Hg|HgCl,\ a \text{ mol. } HCl\ |_{\varepsilon_1}\ e \text{ mol. } HCl\ |_{\varepsilon_2}\ b \text{ mol. } KCl\ |_{\varepsilon_3}\ a \text{ mol. } HCl,\ HgCl|Hg.$$

Es wird nur die Konzentration der Salzsäure verändert, daher bleibt ε_3 konstant, $\varepsilon_1+\varepsilon_2$ ändert sich mit der Molarität x der Salzsäure. Man kann zwar aus der gemessenen EMK die Einzelwerte von ε_1 und ε_2 nicht berechnen, doch kann man $\varepsilon_1+\varepsilon_2$ als Funktion von x erhalten.

Die Identität der Elektroden ist keine notwendige Bedingung. Man kann ebenso die Kette

$$Hg\,|\,HgCl,\ a \text{ mol. } HCl\ |_{\varepsilon_1}\ x \text{ mol. } HCl\ |_{\varepsilon_2}\ b \text{ mol. } KCl,\ HgCl\,|\,Hg$$

messen, wo nur die Diffusionspotentiale ε_1 und ε_2 auftreten, natürlich kommt noch in diesem Fall die konstante Potentialdifferenz der Elektroden hinzu.

Man kann drei Arten von Diffusionspotentialen unterscheiden:

a) Zwischen Lösungen gleicher Art, aber verschiedener Konzentration;

b) zwischen Lösungen verschiedener Art, aber gleicher Konzentration und

c) zwischen Lösungen verschiedener Art und verschiedener Konzentration auftretende Diffusionspotentiale. In dieser Abhandlung werden a) und c) untersucht.

Experimenteller Teil.

Da eine Messgenauigkeit von wenigstens 0·1 mV erstrebt war, mussten verschiedene Vorsichtsmassregeln eingehalten werden. Die Elektroden habe ich nach dem in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Verfahren angefertigt, sie waren auf 0·01 bis 0·02 mV konstant und reproduzierbar.

Die EMK der Kette hängt in grösstem Masse von der Art der Flüssigkeitsverbindung ab. Zwischen Lösungen gleicher Art und verschiedener Konzentration stellt sich das Diffusionspotential nach kürzerer oder längerer Zeit ein und ist dann von der Gestalt und Konzentrationsverteilung der Verbindung unabhängig und reproduzierbar. Man stellt in diesem Fall die Verbindung zweckmässig durch

einen Heber her; der stationäre Zustand wird innerhalb 15 Minuten sicher erreicht.

Bei Lösungen verschiedener Art kann man diese einfache Methode schon nicht mehr anwenden. Ein vorläufiger Versuch mit solcher Verbindung zeigte in der 1. Stunde eine Änderung von 2 mV, dann in 4 Stunden um weitere 2 mV. Nachher zeigte sich eine Schwankung von 0·3 bis 0·4 mV. GUGGENHEIM[1]) hat die Notwendigkeit der zylindrischen Symmetrie betont, aber seine Verbindung ist eben die

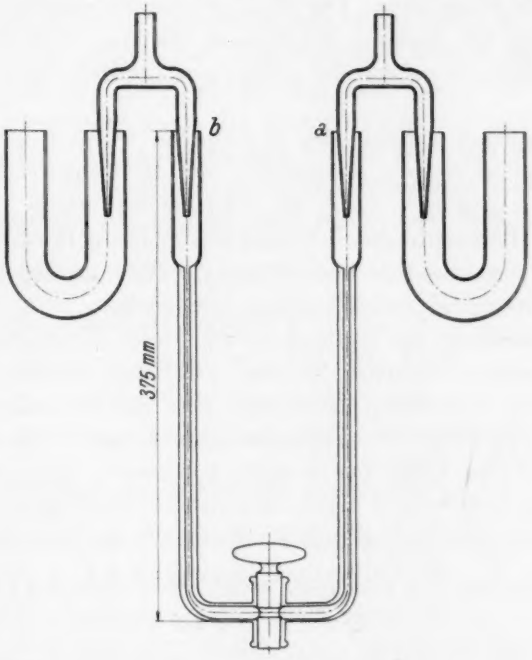


Fig. 1.

Flüssigkeitsschicht rund um ein Hahnküken, also keinesfalls zylindrisch-symmetrisch. SHU-TSU-CHANG[2]) benützt ebensolche Verbindung. Demzufolge konnte GUGGENHEIM nur eine Genauigkeit von 0·1 bis 0·4 mV und SHU-TSU-CHANG noch viel weniger zuverlässige Werte erhalten. Um eine wirklich zylindrisch-symmetrische Diffusionsschicht zu erhalten, habe ich die in Fig. 1 ersichtliche Verbindungsröhre benutzt.

[1]) GUGGENHEIM, E. A., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1315. [2]) SHU-TSU-CHANG, Ann. Physik **16** (1933) 513.

Die Lösung grösserer Dichte wird an einer Seite bei *a* eingelassen und dann mit dem Hahn so eingestellt, dass sie etwa in der Mitte des anderen Schenkels *b* steht, wobei der Hahn geschlossen bleibt. Jetzt wird die spezifisch leichtere Lösung mit einem Kapillartrichter vorsichtig über den freien Meniskus in *b* geschichtet. So entsteht in der Kapillare eine sehr scharfe Grenze, welche dann durch Diffusion langsam verschwommen wird. Mit diesem Verfahren erhält man vorzüglich reproduzierbare Werte. Der Widerstand dieser Verbindungsröhre ist nicht allzu gross. Der Hahn wurde nur mässig gefettet und blieb während der Messung geschlossen, die zur Leitung notwendige Lösungsschicht war infolge der vorherigen Umdrehungen immer vorhanden.

Die Lösungen wurden aus pro analysi Präparaten von Merck mit Leitfähigkeitswasser hergestellt; die Konzentrationen sind in Molaritäten angegeben. Nach der Füllung wurde die Verbindungsröhre in den Thermostat getaucht und bei der Temperatur $25{\cdot}00 \pm 0{\cdot}02°$ gehalten, ebenso die Elektroden und U-Röhren. Der Messapparat ist in der vorangehenden Mitteilung beschrieben.

Zur Einstellung des stationären Zustandes mit konstantem und reproduzierbarem Potential ist eine möglichst scharfe Schichtung der Lösungen notwendig. Berühren sich die Lösungen von verschiedenem Brechungsindex mit ganz scharfer und sichtbarer Grenze, dann erreicht die EMK rasch ihren konstanten Endwert, welcher nur um einige Hundertstel mV innerhalb 12 bis 24 Stunden schwankt. Man sieht die EMK der Kette als Funktion der Zeit in Tabelle 1.

Tabelle 1. *Hg* | *HgCl*, 4 mol. *HCl* | 1 mol. *HCl* | 4 mol. *KCl*, *HgCl* | *Hg*.

Zeit	EMK mV
15 Uhr 45 Min.	−70·48
16 „ 05 „	−70·46
16 „ 30 „	−70·46
16 „ 40 „	−70·46
17 „ 00 „	−70·46
18 „ 50 „	−70·44
Am nächsten Tag 10 Uhr	−70·50

Es muss betont werden, dass die Reproduzierbarkeit sehr stark von der Schichtung abhängt. Wird die Übergangsschicht durch Strömung gestört, so ändert sich das Potential ziemlich stark und erreicht den Endwert erst nach 1 bis 3 Stunden. Eine solche Messung, wo eine Turbulenz in der Übergangsschicht stattfand, ist in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2. $Hg|HgCl$, 4 mol. $HCl|2$ mol. $HCl|4$ mol. $KCl, HgCl|Hg$.

Zeit	EMK mV
09 Uhr 30 Min.	−58·52
10 „ 00 „	−58·14
10 „ 30 „	−58·12
11 „ 20 „	−58·08
12 „ 10 „	−58·08
12 „ 45 „	−58·07
15 „ 00 „	−58·07

Nach längerer Zeit hört die Konstanz der EMK wieder auf. Das kommt wahrscheinlich daher, dass sich die Diffusionsschicht so weit ausdehnt, dass sie schon aus der Kapillare tritt. Im weiteren Teil der Verbindungsröhre kann sich kein stationärer Zustand ausbilden. Wenn die EMK sich in der zweiten Stunde noch um 0·1 mV ändert, ist die Schichtng nicht gut gelungen. In diesem Fall wartet man vergebens auf die Einstellung eines stationären Zustandes.

Es wurden die EMK folgender Ketten gemessen:

$$\left.\begin{array}{l} Pt|H_2,\ x \text{ mol. } HCl|y \text{ mol. } HCl,\ H_2|Pt \\ Pt|H_2,\ y \text{ mol. } HCl|z \text{ mol. } HCl,\ H_2|Pt \\ Pt|H_2,\ x \text{ mol. } HCl|z \text{ mol. } HCl,\ H_2|Pt \\ Pt|H_2,\ x \text{ mol. } HCl|y \text{ mol. } HCl|z \text{ mol. } HCl,\ H_2|Pt \end{array}\right\} \quad (1a)$$

sowie die EMK der entsprechenden Anionenketten:

$$\left.\begin{array}{l} Hg|HgCl,\ x \text{ mol. } HCl|y \text{ mol. } HCl,\ HgCl|Hg \\ Hg|HgCl,\ y \text{ mol. } HCl|z \text{ mol. } HCl,\ HgCl|Hg \\ Hg|HgCl,\ x \text{ mol. } HCl|z \text{ mol. } HCl,\ HgCl|Hg \\ Hg|HgCl,\ x \text{ mol. } HCl|y \text{ mol. } HCl|z \text{ mol. } HCl,\ HgCl|Hg. \end{array}\right\} \quad (1b)$$

Diese Ketten dienten zur Untersuchung des Diffusionspotentials zwischen Lösungen gleicher Art.

Das Diffusionspotential zwischen $HCl|HCl$ und $HCl|KCl$ wurden gemessen an den Ketten

$$Hg|HgCl, a \text{ mol. } HCl|x \text{ mol. } HCl|b \text{ mol. } KCl|a \text{ mol. } HCl, HgCl|Hg \quad (2)$$

und $$Hg|HgCl, a' \text{ mol. } HCl|x \text{ mol. } HCl|b \text{ mol. } KCl, HgCl|Hg, \quad (3)$$

wo die Molaritäten $a = 0{\cdot}09249$, $b = 4{\cdot}000$, $a' = 4{\cdot}000$, $x = 0{\cdot}05$ bis $4{\cdot}00$ sind. Die Messergebnisse wurden in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 3. EMK der Ketten 1a und 1b (siehe im Text).

Konzentrationen			Kationenkette	Anionenkette
x	y	z	mV	mV
0·01185	0·7678		−34·44	165·94
	0·7678	4·266	−22·42	110·99
0·01185		4·266	−56·86	277·24
0·09037	0·5023		−14·11	70·68
	0·5023	1·080	− 6·99	36·92
0·09037		1·080	−21·12	107·58
0·5023	1·080		− 6·99	36·45
	1·080	2·050	− 7·18	37·16
0·5023		2·050	−14·21	73·59
1·080	2·050		− 7·20	36·93
	2·050	4·266	−11·96	55·53
1·080		4·266	−19·20	82·63
0·01185	0·7678	4·266	−56·92	277·20
0·09037	0·5023	1·080	−21·10	107·54
0·5023	1·080	2·050	−14·20	73·71

Tabelle 4. EMK der Ketten 2 (siehe im Text).

Konzentration x mol.	Einzelne Messungen mV	Mittelwert mV
4·000	65·00	
	64·88	
	64·84	64·88
	64·84	
	64·88	
	64·80	
1·931	51·16	
	51·28	
	51·28	
	51·04	51·20
	51·12	
	51·28	
	51·14	
0·9476	38·74	
	38·70	38·70
	38·66	
	38·72	
0·3800	23·06	
	23·36	23·16
	23·20	
	23·00	
0·09249	0	0
0·04716	−11·50	−11·51
	−11·52	

Tabelle 5. EMK der Ketten 3 (siehe im Text).

Konzentration x mol.	Einzelne Messungen mV	Mittelwert mV
4·000	− 44·58	
	− 44·62	− 44·56
	− 44·58	
	− 44·46	
1·931	− 58·04	
	− 58·08	− 58·01
	− 58·08	
	− 57·84	
0·9476	− 70·54	
	− 70·46	− 70·54
	− 70·60	
0·3800	− 86·02	
	− 86·06	− 86·06
	− 86·10	
0·1789	− 98·66	
	− 98·92	− 98·74
	− 98·64	
0·09249	−109·34	
	−109·42	−109·40
	−109·46	
0·04716	−120·48	
	−120·34	−120·42
	−120·46	

Diskussion der Ergebnisse.

An der Grenze zweier gleichartiger Lösungen verschiedener Konzentration ist das Diffusionspotential von der Konzentrationsverteilung unabhängig. Dementsprechend ist das Prinzip der Superposition innerhalb der Versuchsfelder streng gültig, wie man dies aus der direkt gemessenen und berechneten Werten der Tabelle 3 sieht.

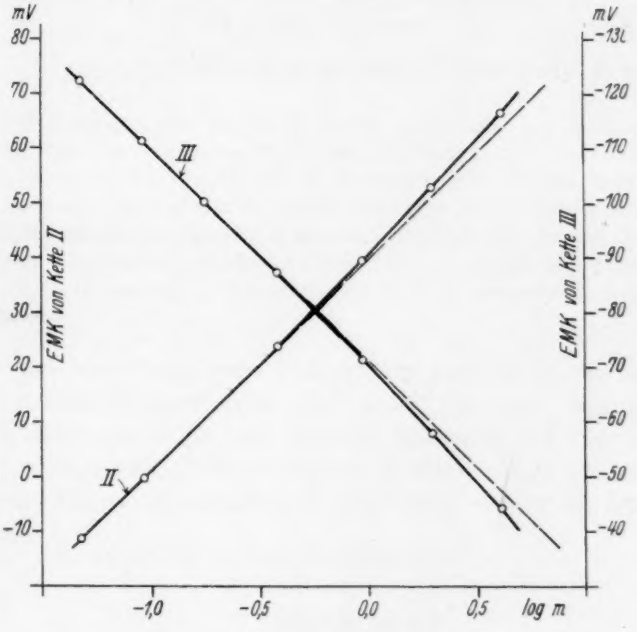


Fig. 2.

Werden die EMK von Tabelle 4 und 5 als Funktion des Logarithmus der Konzentration dargestellt (Fig. 2), so erhält man eine Gerade bis zur Konzentration 0·5 mol. Dieser Zusammenhang bezieht sich auf die Summe von zwei Diffusionspotentialen. In der vorangehenden Arbeit wurde aber derselbe Zusammenhang für das Diffusionspotential $HCl|HCl$ schon bewiesen. Es folgt also, dass das Diffusionspotential $HCl|KCl$ ebenfalls eine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration ist.

Bei höheren Konzentrationen besteht diese Linearität schon nicht mehr. Es ist heute noch nicht zu beurteilen, von welchem

Übergang diese Abweichung stammt. Bei diesen Konzentrationen weichen aber schon die Ionenaktivitätskoeffizienten der beiden Ionen der Salzsäure voneinander ab.

Zum Schluss möchte ich meinen besten Dank Herrn Privatdozent Dr. ST. v. NÁRAY-SZABÓ aussprechen, der diese Arbeit durch sein Interesse und Ratschläge gefördert hat. Gleichfalls bin ich dem Rockefeller Fonds für die Unterstützung mit Apparaten zu Dank verpflichtet.

Szeged, Theoretisch-physikalisches Institut der Universität

Über die Lichtempfindlichkeit einiger Reaktionen.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 35.)

Die von BHATTACHARYA und DHAR früher untersuchten „photochemischen" Oxydationen von Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und Oxalsäure durch Chromsäure und von Kaliumjodid durch Kaliumpersulfat wurden einerseits im Dunkeln untersucht, andererseits im blauen Licht (436 $\mu\mu$), wo starke Absorption vorliegt, die letztgenannte zugleich im grünen Licht (546 $\mu\mu$), wo die Absorption sehr gering ist. Für sämtliche Reaktionen ist die Quantenempfindlichkeit jedenfalls geringer als 0·05, so dass sie für das verwendete Licht als unempfindlich angesehen werden müssen.

Wie aus einer folgenden Abhandlung hervorgeht, können die Oxydations-Reduktionsprozesse nur unter gewissen Bedingungen lichtempfindlich sein. Bei der für die Kontrolle der betreffenden Regel notwendigen Durchmusterung der Literatur stiess ich auf einige Arbeiten der Herren BHATTACHARYA und DHAR, welche die folgenden Reaktionen:

Chromsäure + Citronensäure [1])
„ + Weinsäure [1])
„ + Milchsäure [1])
„ + Oxalsäure [2])
Kaliumpersulfat + Kaliumjodid [2])

untersucht haben, wobei überall ziemlich grosse Lichtempfindlichkeiten gefunden wurden.

Nach der oben angedeuteten Regel sollte nun die letzte dieser Reaktionen überhaupt nicht lichtempfindlich sein, aber auch bei den übrigen sind die Resultate so eigentümlich, dass sie dringend einer Nachprüfung bedürfen. Die gefundenen Quantenempfindlichkeiten ändern sich so stark mit der Konzentration und besonders mit der Temperatur, dass das wohl mindestens als unwahrscheinlich hingestellt

[1]) Z. anorg. allg. Chem. **169** (1928) 381. [2]) Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 372.

werden darf. Dazu sind die gefundenen Werte teilweise sehr gross — bis zu 1824 —, während bei keiner der untersuchten Reaktionen irgendwelche Wahrscheinlichkeit für Kettenreaktionen vorliegt. Dazu kommt noch, dass die von den beiden Herren verwendete Versuchsanordnung sehr stark zur Kritik einlädt. Es heisst wörtlich[1]): „Das Reaktionsgemisch befand sich in einer würfelförmigen Quarzzelle mit ebenen Flächen, die in ein dicht schliessendes Messinggefäss hineingestellt wurde, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen offen waren. Um die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant zu halten, liess man Wasser aus einem Thermostaten durch das Messinggefäss laufen. Gegenüber der Stirnwand des Reaktionsgefässes wurde eine Quarzlinse aufgestellt, auf die durch eine Öffnung in der Wand das von einem Heliostaten gelieferte Sonnenlicht auffiel. Hinter dem Reaktionsgefäss stellte man ein weiteres Quarzgefäss mit einer Lösung von Kupfersulfat auf, um die Wärmestrahlen zu absorbieren. Die auf das Radiomikrometer fallende Lichtmenge wurde durch zwei davorgestellte geschliffene Glasplatten beträchtlich geschwächt." Bei einigen der Versuche wurde anstatt Sonnenlicht das Licht einer 1000-Wattlampe verwendet, ohne dass in einem oder anderem Falle irgendwelche Vorrichtungen zur Absorption der ultraroten Strahlung vor dem Eintritt des Lichtes in das Reaktionsgefäss getroffen wurden. Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, dass sowohl indisches Sonnenlicht als das Licht einer 1000-Wattlampe, dass ungedämpft in eine würfelförmige Zelle (von 3 cm Seitenlänge) eintritt, die nur eine (nach der Beschreibung) sehr schlechte äussere Temperaturregulierung besitzt, und deren Inhalt nicht gerührt wird, eine recht beträchtliche Temperatursteigerung hervorrufen muss, wodurch das ganz unglaubliche Ansteigen der Quantenempfindlichkeit mit der Temperatur eine ungezwungene Erklärung findet.

Hinter der Zelle kommt dann das Quarzgefäss — wozu überhaupt all der Quarz, da ja überall nur im sichtbaren Spektrum gemessen wird? — mit der Kupfersulfatlösung, die die ultrarote Strahlung absorbieren soll. Da Konzentration und Dimensionen nicht angegeben sind, lässt sich der Nutzeffekt dieser Anordnung nicht beurteilen. Dann kommen die beiden geschliffenen Glasplatten, deren „beträchtliche Schwächung der Strahlung" ganz rätselhaft erscheint, und schliesslich das Radiomikrometer, womit die Energie gemessen

[1]) Z. anorg. allg. Chem. **169** (1928) 381.

wird. Das kann ja aber nur die durch die Zelle, die Kupfersulfatlösung und die Glasplatten gegangene Energie sein. Man erfährt nicht, wie es möglich ist, hieraus die in die Zelle eintretende Energie zu berechnen. Dazu kommt noch, dass bei der Berechnung der Quantenempfindlichkeit ohne nähere Begründung ein optischer Schwerpunkt von 5000 Å — also im grünen Teil des Spektrums — verwendet wird, obwohl die gemessene Energie eine blaue Kupfersulfatlösung passiert hat. Endlich ist auf den speziellen Absorptionsverlauf der einzelnen bestrahlten Lösungen überhaupt keine Rücksicht genommen worden.

Man wird mir wohl hiernach darin beistimmen, dass die Messungen der Herren BHATTACHARYA und DHAR unbedingt nachgeprüft werden müssen.

Eigene Messungen.

1. Die Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente eine senkrecht brennende Quarz-Quecksilberlampe, die in einen grossen Metallschirm mit Abzug eingebaut war. Das zu bestrahlende System und die Thermosäule — letztere

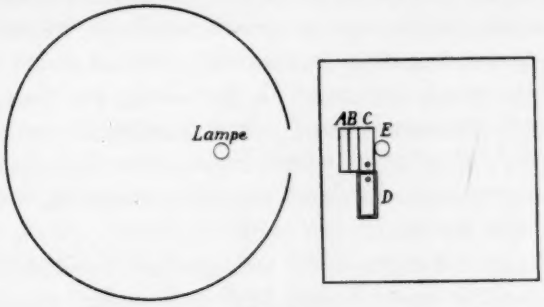


Fig. 1.

in ein grosses Reagenzglas eingetaucht — waren in einen grossen Glasthermostat mit Wasser von der Temperatur $22{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1°$ angebracht (siehe Fig. 1).

Die Strahlung geht erst durch eine Wasserschicht (Fig. 1) von 2 cm Dicke, trifft dann die Filterkuvette A, das Ultrarotfilter B, die Reaktionszelle C und die Thermosäule E. D ist die Zelle für die Dunkelreaktion, wo die reagierende Mischung mittels eines Messingkastens vom Lichte abgeschlossen ist. In C und D sind Glasspiralrührer eingetaucht, die vom gleichen Motor wie das Thermostatrührwerk getrieben werden. Die Tiefe von A und B war 1 cm, von C und D 2 cm. Als Filter wurde verwendet:

Für grünes Licht (546 $\mu\mu$): 0·42 g Filtergelb + 0·007 g Säuregrün, in 100 cm³ Wasser.

Für blaues Licht (436 $\mu\mu$): 0·15 g Victoriablau B in 100 cm³ Alkohol.

Für Ultrarot: 30 g Ferroammoniumsulfat pro 100 cm³ Lösung.

Die Wirksamkeit des Ultrarotfilters war vorher durch spezielle Energiemessungen gesichert. Das durchgehende Ultrarot betrug weniger als 3 % des gleichzeitig vorhandenen sichtbaren Lichtes und konnte abgezogen werden.

Der Arbeitsgang war wie folgt. Wenn die Lampe eingebrannt war, wurde die in die Reaktionszelle eintretende Energie dadurch gemessen, dass die Thermosäule an die Stelle der Kuvette *C* gebracht wurde. Die Thermosäule wurde ab und zu direkt auf die HEFNER-Lampe geeicht, wobei natürlich für das Reagierglas korrigiert wurde. Dann wurde die Thermosäule auf ihren Platz (wie in Fig. 1) zurückgebracht, die Kuvette *C* mit Wasser gefüllt und eingestellt, und die Energie wieder gemessen. Nach Vertauschung des Wassers mit der Reaktionsmischung wurde die Energie zunächst möglichst schnell und dann wieder mit passenden Zwischenräumen während des Versuches gemessen. Dabei wurde jedesmal die Spannung der Lampe, die von der städtischen Leitung gespeist wurde, abgelesen, und die Energiewerte mittels vorher gewonnener Eichkurven auf eine bestimmte Spannung umgerechnet. Übrigens waren die Spannungsschwankungen gewöhnlich sehr gering.

Sowohl aus der bestrahlten wie aus der verdunkelten Lösung wurden zu verschiedenen Zeiten Proben herausgenommen und mit 0·022-normaler Natriumthiosulfatlösung titriert.

Wie der folgende Abschnitt zeigt, sind die gefundenen Lichtempfindlichkeiten überall Null. Da die entsprechenden Dunkelreaktionen meistens sehr hohe Temperaturkoeffizienten besitzen, ist es unbedingt notwendig, dass die einzelnen Lösungen vor dem Mischen durch mehrstündiges Verweilen im Thermostat auf die richtige Temperatur gebracht werden. Auch die Rührung in den Küvetten ist unbedingt notwendig, sowohl wegen der Temperaturkonstanz als auch, um ein homogenes Stoffeld möglichst zu sichern.

Die bestrahlte Küvette steht nämlich direkt im Wasser des Thermostaten, und der Temperaturausgleich ist hier deshalb weit schneller als in der Dunkelküvette, die in einen nicht anschliessenden

Messingkasten eingestellt wird. Wenn also die Lösung der organischen Säure — die sich ja beim Lösevorgang abkühlt — nicht vorgewärmt wird, muss die Temperatur der Mischung unbedingt schneller in der ersten als in der zweiten Küvette steigen, wodurch eine Lichtempfindlichkeit vorgetäuscht wird. Bevor diese Fehlerquelle beachtet wurde, habe ich bei mehreren Mischungen Quantenempfindlichkeiten von 0·07 bis 0·2 gefunden, die aber nach genügender Vorwärmung vollkommen verschwanden.

Betreffend der Genauigkeit ist zu bemerken, dass die absorbierten Energiemengen und die Normalität der Thiosulfatlösung zufälligerweise einander derart entsprachen, dass eine Quantenempfindlichkeit von Eins nach 1 Stunde Bestrahlung (bei totaler Absorption) sehr nahe eine Differenz von 1 cm^3 Thiosulfat zwischen der bestrahlten und der verdunkelten Lösung (5 cm^3) geben würde. Da die Titrierung bei genügender Vorsicht mit einer Genauigkeit von etwa 0·05 cm^3 ausgeführt werden konnte, liegt die Unsicherheit für die einzelne Messung somit bei einer Quantenempfindlichkeit von der gleichen Grösse, und eine reale Quantenempfindlichkeit von dieser Grössenordnung sollte sich also durch einen deutlichen Unterschied der beiden Geschwindigkeitskurven im Lichte und im Dunkeln zeigen.

Die genügende Vorsicht besteht darin, dass erstens eine genügende Menge Kaliumjodid zugesetzt wird, und zweitens die Titration nicht sofort nach dem Zusatz ausgeführt wird. Die Reaktion zwischen Chromsäure und einer verdünnten Jodidlösung geht bekanntlich nur langsam zu Ende. Während dieses Verhalten bei den meisten der organischen Säuren nicht besonders störte, ergab sich ganz unerwartet, dass die genannte Reaktion durch die Anwesenheit von Milchsäure noch sehr stark verlangsamt wird, so dass die Titrierung ohne besondere Vorsichtsmassregeln einfach unmöglich war. Besondere Versuche zeigten, dass diese Schwierigkeit dadurch überwunden werden konnte, dass erstens 3 g Kaliumjodid pro 5 cm^3 Probe zugesetzt wurde, und zweitens die Titrierung erst 5 Minuten nach diesen Zusatz ausgeführt wurde. Um ganz sicher zu gehen, wurde dann auch bei den übrigen Mischungen 3 g Kaliumjodid zugesetzt und nach 3 Minuten titriert.

2. Die Messungen.

A. Die Extinktionen.

Während der Reaktion zwischen Chromsäure und Oxalsäure wurden regelmässige Energiemessungen hinter der bestrahlten Lösung

vorgenommen. Aus diesen Messungen und den dazwischen ausgeführten Titrierungen wurden die dekadischen Extinktionskoeffizienten für CrO_3 und Cr^{3+} berechnet. Es ergab sich:

Wellenlänge:	546	436 $\mu\mu$
CrO_3	—	348
Cr^{3+}	56·0	31·7

Mit Hilfe dieser Zahlen konnte dann in jeder einzelnen Versuchsreihe derjenige Bruchteil des absorbierten Lichtes, der auf die Chromsäure kommt, nach der Formel:

$$\frac{a_{CrO_3} \cdot c_{CrO_3}}{a_{CrO_3} \cdot c_{CrO_3} + a_{Cr^{3+}} \cdot c_{Cr^{3+}}}$$

berechnet werden, was aber nicht zur Ausführung kam, da ja überhaupt keine Lichtempfindlichkeit gefunden wurde.

B. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Während die Reaktionen der Chromsäure mit Milchsäure und Oxalsäure sehr nahe monomolekular verlaufen, zeigen die Umsetzungen mit Citronensäure und Weinsäure einen autokatalytischen Verlauf, indem die Geschwindigkeit stetig zunimmt. Die beiden letztgenannten Reaktionen verlaufen nach der Formel:

$$-\frac{dc}{dt} = k + k_1 c_{Cr^{3+}}.$$

In den Tabellen sind überall die übriggebliebenen Oxydationsäquivalente angegeben, also für die Mischungen mit Chromsäure ein Drittel, für die Mischung von Kaliumpersulfat und Kaliumjodid die Hälfte der titrierten Jodatome pro Liter.

Chromsäure + Citronensäure.

Die Mischung war 1 mol. in bezug auf Citronensäure.

Im Dunkeln			Im Lichte (436 $\mu\mu$)		
Zeit	$c \cdot 10^3$		Zeit	$c \cdot 10^3$	
Min.	beob.	ber.	Min.	beob.	ber.
0	12·46	12·46	0	12·46	12·46
10	12·31	12·33	12	12·28	12·31
30	12·02	12·03	32	12·16	12·00
50	11·61	11·65	52	11·76	11·61
70	11·31	11·17	72	11·18	11·12
90	10·59	10·56	92	10·55	10·49
110	9·94	9·79	112	9·93	9·69
130	8·59	8·80	132	—	—

$$-\frac{dc}{dt} = 1{\cdot}18 \cdot 10^{-5} + 1{\cdot}18 \cdot 10^{-2} c_{Cr^{3+}}.$$

Chromsäure+Weinsäure.

Die Mischung war 0·1 mol. in bezug auf Weinsäure.

Im Dunkeln			Im Lichte (436 $\mu\mu$)		
Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob.	$c \cdot 10^3$ ber.	Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob.	$c \cdot 10^3$ ber.
0	13·00	13·00	0	13·00	13·00
10	12·54	12·40	12	—	12·27
20	11·71	11·69	22	11·55	11·54
30	10·83	10·85	32	10·58	10·67
40	9·79	9·87	42	9·57	9·66
50	8·70	8·71	52	8·47	8·46
60	7·57	7·36	62	7·28	7·03

$$-\frac{dc}{dt} = 5{\cdot}50 \cdot 10^{-5} + 1{\cdot}65 \cdot 10^{-2}\, c_{Cr^{3+}}.$$

Chromsäure+Milchsäure.

Die Mischung war 0·1 mol. in bezug auf Milchsäure.

Im Dunkeln			Im Lichte (436 $\mu\mu$)		
Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob.	$c \cdot 10^3$ ber.	Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob.	$c \cdot 10^3$ ber.
0	13·09	13·09	0	13·09	13·09
20	12·37	12·37	22	12·30	12·30
40	11·68	11·69	42	11·60	11·62
60	11·09	11·05	62	10·97	10·99
80	10·48	10·45	82	10·40	10·39
100	9·85	9·87	102	9·84	9·81
120	9·34	9·33	122	9·30	9·27
140	8·88	8·82	142	8·82	8·77

$$-\frac{dc}{dt} = 2{\cdot}83 \cdot 10^{-3}\, c_{CrO_3}.$$

Chromsäure+Oxalsäure.

Die Mischung war 0·1 mol. in bezug auf Oxalsäure.

Im Dunkeln			Im Lichte (436 $\mu\mu$)		
Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob.	$c \cdot 10^3$ ber.	Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob.	$c \cdot 10^3$ ber.
0	5·30	5·30	0	5·30	5·30
10	3·78	3·75	12	3·51	3·51
20	2·62	2·66	22	2·52	2·49
30	1·92	1·88	32	1·70	1·76
40	1·31	1·33	42	1·19	1·24
50	0·93	0·94	52	0·89	0·88
60	0·67	0·67	62	0·63	0·62

$$-\frac{dc}{dt} = 3{\cdot}48 \cdot 10^{-2}\, c_{CrO_3}.$$

Kaliumpersulfat + Kaliumjodid.

Die Mischung war etwa 0·005 mol. in bezug auf Kaliumpersulfat, 0·1 mol. in bezug auf Kaliumjodid.

Im Dunkeln				Im Lichte			
Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob. (546)	$c \cdot 10^3$ beob. (436)	$c \cdot 10^3$ ber.	Zeit Min.	$c \cdot 10^3$ beob. 546	$c \cdot 10^3$ beob. 436	$c \cdot 10^3$ ber.
0	4·80	4·80	4·80	0	4·80	4·80	4·80
10	3·69	3·58	3·84	13	3·34	3·54	3·60
20	3·08	2·99	3·08	23	2·81	2·90	2·86
30	2·39	2·30	2·46	33	2·35	2·28	2·28
40	1·95	1·88	1·96	43	1·95	1·81	1·83
50	1·50	1·57	1·58	53	1·57	1·41	1·45
60	1·26	1·21	1·25	63	1·20	1·10	1·17
70	0·80	—	1·00	73	0·88	—	0·93

$$-\frac{dc}{dt} = 2{\cdot}24 \cdot 10^{-2}\, c_{K_2S_2O_8}.$$

Kopenhagen, Juli 1935.

Thermische Untersuchung an Aluminiumhydroxyd|Aluminiumoxyd nach der Emaniermethode.

Von

Robert Jagitsch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 35.)

Verschieden hergestellte Aluminiumhydroxyde werden nach der Emaniermethode auf ihr Verhalten beim Erhitzen von 20° bis 1300° untersucht und aus der Änderung des Emaniervermögens wird auf die Veränderungen der Präparate geschlossen. Bei Erhöhung der Fällungstemperatur wird die Ordnungsgeschwindigkeit stark vergrössert. Im Erhitzungsverlauf wird im Beständigkeitsgebiet vom γ-$AlOOH$ (200° bis 300°) die grösste Oberflächenausbildung erreicht. Das jenseits 300° entstehende γ-Al_2O_3 zeigt entsprechend der allmählichen Oberflächenverkleinerung eine allmähliche Aktivitätsabnahme. Bei etwa 1100° bis 1200° zeigt die Emanationsabgabe eine rasch verlaufende Strukturänderung an, die mittels Röntgenaufnahmen als Umwandlung von γ- in α-Al_2O_3 festgelegt wurde.

O. Hahn und Mitarbeiter[1]) haben gezeigt, dass die Emaniermethode eine Untersuchung oberflächenreicher Verbindungen in höchst einfacher Weise gestattet. Im Prinzip handelt es sich bei dieser Methode um folgendes: Ein eine Emanation lieferndes Radioelement (meist Radiothor) wird möglichst homogen in das zu untersuchende Präparat eingebaut und der jeweils nach aussen gelangende Bruchteil der gebildeten Emanation als Masstab der Dispersität und Oberflächenausbildung angesehen. Ausführliche Beschreibung der Methode siehe frühere Arbeiten[2]). Untersucht auf das Verhalten beim Erhitzen wurde bisher vor allem das Eisenhydroxyd[3]).

[1]) Hahn, O., Naturwiss. **12** (1924) 1140; **17** (1925) 295. Hahn, O. und Biltz, M., Z. physik. Chem. **126** (1927) 323. [2]) Graue, G., Kolloid-Beih. **32** (1931) 403. Werner, O., Z. Elektrochem. **39** (1933) 511. Hahn, O. und Senftner, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. [3]) Hahn, O. und Senftner, V., loc. cit.

Bei den widersprechenden Angaben in der Literatur[1]) über Aluminiumhydroxyde erschien es nun von Interesse, die Emaniermethode zur Untersuchung verschieden hergestellter Aluminiumhydroxyde anzuwenden.

Herstellung der Präparate.

Das Aluminiumhydroxyd wurde aus $^1/_{10}$ norm. $AlCl_3$-Lösung mit verdünntem Ammoniak so gefällt, dass die Konzentration des Ammoniaks in der Fällungsflüssigkeit weniger als $^1/_2$% betrug. Das Radiothor wurde den Aluminiumpräparaten in verschiedener Weise zur Adsorption angeboten. Teils wurde es mit dem Aluminiumhydroxyd aus gleicher Lösung mitgefällt, teils wurde es nach dem Ausfällen zur ammoniakalischen Hydroxydsuspension hinzugefügt. Variiert wurde ferner bei der Herstellung der Präparate die Fällungstemperatur. Sodann wurde bis zur *Cl*-Ionenfreiheit durch Dekantation ausgewaschen. Die Präparate wurden an der Luft trocken gesaugt und luftfeucht aufbewahrt, bis das die Emanation liefernde *ThX* aus dem *RdTh* nachgebildet war.

Folgende Präparate wurden gewonnen:

Präparatgruppe I: Aluminiumhydroxyd zusammen mit Radiothor bei 20° C ausgefällt.

Präparatgruppe II: Aluminiumhydroxyd bei 20° C gefällt; Radiothor nach 15 Minuten zugefügt.

Präparatgruppe III: Aluminiumhydroxyd bei 20° C gefällt; Radiothor nach 60 Minuten zur Adsorption angeboten.

Präparatgruppe IV: Aluminium und Radiothor bei 60° C gemeinsam gefällt.

Präparatgruppe V: Aluminium und Radiothor bei 100° C gemeinsam gefällt.

Präparatgruppe VI: Aluminium und Radiothor bei 100° C gemeinsam gefällt; dann 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Präparatgruppe VII: Aluminiumhydroxyd bei 60° C gefällt und Radiothor nach 15 Minuten zur Adsorption zugefügt.

Emaniervermögen der Präparate bei Zimmertemperatur.

Gemessen wurde das Emaniervermögen (EV) der Präparate im β-Strahlenelektroskop wie es von G. Graue[2]) beschrieben wurde.

---

[1]) Siehe Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 35: Aluminium, Tl. B. S. 78ff. und S. 98ff. [2]) Graue, G., loc. cit.

Erhalten wurden folgende EV-Werte:

Fällungstemperatur in Grad	*RdTh* mitgef. %	*RdTh* nach 15 Min. %	*RdTh* nach 60 Min. zugefügt %
20	7, 20, 12	30	48
60	50	70	—
100	68	—	—
100, dann 6 Stunden H_2O-Bad	52	—	—

Das Ansteigen der EV-Werte mit der zeitlichen Differenz zwischen Fällung des Hydroxydes und Hinzufügen der *RdTh*-Lösung zeigt deutlich die schnelle Veränderung des primär gebildeten $Al(OH)_3$, wie sie vor allem von Willstätter, Kraut und Erbacher[1]) und anderen Autoren beschrieben wurde. Beim Mitfällen des *RdTh* wird dieses im Laufe der Umwandlung des Niederschlages von diesem weitgehend eingeschlossen: Das EV gibt schwankende Werte, ist aber immer ziemlich klein. Bei der Adsorption nach 15 Minuten und nach 1 Stunde ist die Umwandlung des Niederschlages aber schon so weit vorgeschritten, dass das *RdTh* in erheblichem Masse an der Oberfläche des Niederschlages sitzen bleibt, so dass grössere Mengen von Emanation nach aussen gelangen können: im vorliegenden Falle 30% bzw. 48%. Wie durch Vergrösserung des zeitlichen Intervalls zwischen Fällung und Adsorption erreicht man das Ansteigen des EV auch durch Erhöhung der Fällungstemperatur (Präparat I, Präparat IV, Präparat V). Die Erhöhung der Fällungstemperatur bewirkt augenscheinlich eine derartige Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit, dass noch vor der Adsorption des Radiothors die Umwandlung weit vorgeschritten ist und hier auch beim Mitfällen ein höheres EV zustande kommt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird bei höherer Temperatur gross gegenüber der Adsorptionsgeschwindigkeit. Es war demnach zu erwarten, dass ein heissgefälltes Präparat dem das Radiothor erst nach der Fällung zur Adsorption angeboten wurde, besonders hoch emanieren würde. In der Tat emanieren die Präparate der Gruppe VII am höchsten von allen (70%)[2]).

[1]) Willstätter, R., Kraut, H. und Erbacher, O., Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 2458. [2]) In dieser Arbeit wurde auf Herstellung besonders hochemanierender Präparate weniger Wert gelegt als auf Unterschiede im EV durch verschiedene Fällungsweise; Präparate mit noch erheblich höherem EV (bis zu 90%) wurden von Herrn O. Erbacher im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie hergestellt.

Der etwas geringere EV-Wert des bei 100° gefällten und 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzten Präparates VI zeigt deutlich dessen weitere Alterung durch Kristallisation.

Beim Aufbewahren der Präparate im luftfeuchten Zustand zeigte es sich, dass das Präparat VII sein hohes EV auch durch mehrere Monate beibehielt, während das schon an sich wesentlich geringere EV der kaltgefällten Präparate der Gruppe I im Laufe der Zeit noch weitgehend abnahm (bis auf wenige Prozente).

Verhalten der Aluminiumhydroxyde beim Erhitzen.

Änderungen der inneren Oberfläche von Hydroxyden können die verschiedensten Ursachen haben. Hier sind vor allem zu nennen: Schrumpfung des wasserreichen Gels, Auflockerung beim Austritt von chemisch gebundenem Wasser[1]), Teilchenvergrösserung und damit einhergehende Oberflächenverkleinerung durch Kristallisation bzw. Rekristallisation, Umwandlung in ein anderes Gitter und Gitterauflockerung durch erhöhte Molekularschwingungen bei hoher Temperatur. Alle solche Änderungen wirken sich, wie beim Eisen von O. Hahn und V. Senftner[2]) gezeigt wurde, auch in einer deutlichen Änderung der Emanationsabgabe aus.

Beim Erhitzen der Präparate wurde, wie früher bei den Eisenhydroxyden, schrittweise erhitzt und die Aktivität bei der jeweiligen Temperatur im Strömungselektroskop[2]) gemessen. Die Temperatur wurde bei jedem Punkt 15 Minuten lang konstant gehalten. 5 Minuten nach dem Einführen des Präparates in den elektrischen Ofen hat sich in der Apparatur Aktivitätsgleichgewicht eingestellt und nun wurde 10 Minuten lang fortdauernd gemessen. Es zeigte sich dabei, dass die Aktivität bei jeder Temperatur während 10 Minuten sich meist nur geringfügig änderte. Nur bei einzelnen Punkten hatte die Dauer der Erhitzung auf die Aktivität grossen Einfluss (Umwandlungspunkt, Rekristallisation).

Mit Ausnahme der Präparate der Gruppen I und II, bei denen unkontrollierbare Veränderungen während und nach der Adsorption vor sich gehen, so dass der radioaktive Indikator in nicht zu übersehender, möglicherweise inhomogener Verteilung adsorbiert wurde, zeigen die Erhitzungskurven sämtlicher Präparate prinzipiell den

[1]) Analog der Herstellung von katalytisch aktivem Zinkoxyd durch Entwässern von Zinkhydroxyd. [2]) Hahn, O. und Senftner, V., loc. cit.

gleichen Verlauf. Es folgt nunmehr eine schematische Skizze des allgemeinen Kurvenverlaufes.

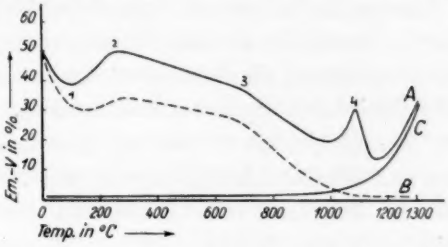


Fig. 1. Schematische Skizze über das Verhalten des *Al*-Hydroxydes beim stufenweisen Erhitzen.

Beschreibung der Kurven der schematischen Skizze:

Kurve A

EV bis 150°: Das EV sinkt. In diesem Bereich wird adsorbiertes Wasser abgegeben, das Präparat schrumpft. Obwohl durch den Wasseraustritt auch Emanation aus dem Inneren mitgerissen wird, so überwiegt doch augenscheinlich der Schrumpfungsvorgang: die Oberfläche wird kleiner, das EV sinkt.

150 bis 300°: Ab etwa 150° (Punkt 1) steigt das EV wieder an. Dieser Anstieg der Aktivität ist durch den Austritt von chemisch gebundenem Wasser bedingt. Es kommt zur Bildung von ungeordnetem *AlOOH* mit grosser innerer Oberfläche. Es ist bemerkenswert, dass das Gebiet katalytischer Wirksamkeit[1]) von *Al*-Hydroxyden mit dem Bereich des im Erhitzungsverlauf höchsten EV, d. h. mit der grössten Dispersität des Katalysators zusammenfällt. Ob bei der katalytischen Wirkung diese gegenüber höheren Temperaturen bessere Oberflächenausbildung[2]) neben der besonderen chemischen Zusammensetzung des Katalysators bei dieser Temperatur (beginnender Übergang von *AlOOH* in γ-Al_2O_3 ab 300°) eine wesentliche Rolle spielt, ist hier nicht zu entscheiden.

300° bis 700°: Von etwa 300° ab bildet sich das γ-Al_2O_3[3]). Die Emanationsabgabe nimmt entsprechend der langsamen Kornvergrösserung des γ-Al_2O_3 allmählich ab.

[1]) Ipatiew, W., Das Aluminium als Katalysator in der organischen Chemie. Leipzig 1929. [2]) Fricke, R. und Ackermann, Z. Elektrochem. **40** (1934) 630. Ipatiew, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 2986. [3]) Hüttig, G. F. und v. Wittgenstein, E., Z. anorg. allg. Chem. **171** (1928) 328. Fricke, R. und Severin, H., Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932) 293. Haber, F., Naturwiss. **13** (1925) 1009.

700° bis 1000°: Es erfolgt eine weitere Abnahme, die bei den meisten Präparaten stärker ausgeprägt ist als die Abnahme zwischen 300° und 700°. Röntgenaufnahmen in diesem Gebiet zeigen bis 1000° fortschreitend immer deutlicher die Interferenzen des γ-Al_2O_3. Jedoch zeigt selbst bei Präparaten, die bis 1000° erhitzt wurden, Linienverbreiterung die Kleinheit des Korndurchmessers.

1080° bis 1200°: Es erfolgt in kurzem Temperaturintervall ein rasches Ansteigen und Wiederabfallen der Aktivität. Dieses Maximum ist von Präparat zu Präparat verschieden und schwankt zwischen 1080° und 1220°.

Debye-Scherrer-Aufnahmen des unmittelbar vor dem Maximum 15 Minuten lang erhitzten Präparates zeigen deutlich die γ-Modifikation, während Aufnahmen des 15 Minuten lang unmittelbar nach dem Maximum erhitzten Präparates die α-Modifikation des Al_2O_3, nämlich das Korundgitter zeigen.

Es gibt also einen kurzen Temperaturbereich, in welchem sich das Präparat rasch umwandelt[1]), und diese Umwandlung äussert sich in einem Anstieg und nachherigem Abfallen des EV.

Der Abfall erfolgt manchmal so rasch, dass das vorherige Maximum beim Messen nicht zu fassen ist.

Es ist sehr leicht einzusehen, dass eingeschlossene Emanationsatome im Falle einer raschen Umwandlung der Trägersubstanz leicht nach aussen gelangen können, da zwischen dem Aufgeben der Gitterpunkte der einen Modifikation und dem Besetzen der neuen Gitterpunkte dem Austritt kein starrer Widerstand entgegengesetzt wird; der Zustand während der Umwandlung gleicht dem Flüssigen. Dieses Maximum beim Al_2O_3 ist von dem oberhalb 900° spontan einsetzenden Aktivitätsanstieg in der Erhitzungskurve von Eisenoxyden[2]) grundsätzlich verschieden: beim Fe_2O_3 handelt es sich um eine Auflockerung infolge des Austrittes letzter Spuren Wasser, eine Umwandlung in ein anderes Gitter tritt nicht ein.

Dass sich die Umwandlung von γ- in α-Al_2O_3 in der Erhitzungskurve als Maximum äussert (Punkt 4 in der schematischen Kurve), ist durch die in vorliegender Arbeit gewählte Arbeitsweise bedingt: erhitzt man nämlich ein Präparat knapp vor dem „Umwandlungspunkt" während längerer Zeit, so zeigt die sich ergebende Kurve ein

[1]) Siehe dazu z. B. Biltz, W. und Lemke, A., Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930) 378. [2]) Hahn, O. und Senftner, V., loc. cit.

mit der Zeit allmähliches Absinken der Aktivität, bis schliesslich ein konstanter Wert erreicht wird. Röntgenaufnahmen (siehe S. 57) der 2 Stunden lang 50° vor dem Maximum erhitzten Präparate zeigen dann ebenfalls bereits die Struktur des Korunds, und die allmähliche Aktivitätsabnahme bedeutet den langsamen Übergang von der γ- in die α-Modifikation. Die Umwandlung vollzieht sich bei dieser früheren Temperatur bedeutend langsamer und wirkt sich daher nicht in einem Maximum aus, sondern die Aktivität nimmt einer allmählichen Dichtezunahme und Oberflächenverkleinerung entsprechend ab. 200° vor dem Maximum ist die Umwandlung so langsam, dass das Präparat sich auch in 5 Stunden nicht umwandelt (siehe Röntgenaufnahmen weiter unten).

Man kann also eigentlich von einem Umwandlungspunkt nicht sprechen, sondern nur von einem verhältnismässig kurzen Temperaturbereich, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch zunimmt[1]).

Aus isothermen Aktivitätskurven kann man vielleicht die Umwandlungsgeschwindigkeit für bestimmte Temperaturen nach der Emaniermethode quantitativ bestimmen und Versuche in dieser Richtung werden vielleicht das Ziel einer späteren Arbeit sein.

Zwischen 1220° und 1300° steigt das EV infolge einer allmählich erhöhten Molekularbewegung ständig an: dass dieses erneute Ansteigen nicht etwa eine Vergrösserung der inneren Oberfläche bedeutet, die auch bei Zimmertemperatur erhalten bleibt, sondern nur durch erleichterten Emanationsaustritt, infolge der grösseren Temperaturbewegung zustande kommt, ersieht man leicht aus den Kurven B und C der schematischen Skizze.

Kurve B gibt die Aktivitätswerte, die bei Zimmertemperatur nach dem Erhitzen auf die in der Abszisse angegebene Temperatur jeweils erhalten werden.

Die Kurve folgt im allgemeinen der Erhitzungskurve, doch liegen die Werte etwas tiefer. Das Maximum bei ungefähr 1100° ist hier nicht zu erwarten. In diesem Gebiet nimmt das EV bei Zimmertemperatur noch stärker ab und beträgt bei ungefähr 1200° C nunmehr wenige Prozent des Anfangswertes. Während die Erhitzungskurve nach 1200° wieder ansteigt, nimmt die Zimmertemperaturkurve noch etwas weiter ab. Es ist daraus deutlich zu ersehen, dass die

[1]) Monotrope Umwandlung, siehe Biltz, W. und Lemke, A., loc. cit. Fricke, R., Kolloid-Z. **69** (1934) 314. Schwiersch, H., Chemie der Erde. 1933. S. 252.

Ursache für den erneuten Anstieg des EV in diesem Gebiet die erhöhte Molekularbewegung bei dieser hohen Temperatur ist. Eindeutig dafür aber bringt den Beweis die Kurve C: wird ein auf 1300° erhitztes Präparat, dessen ursprüngliche Oberflächenausbildung weitgehend zerstört ist, erneut schrittweise erhitzt, so bleibt das EV bis ungefähr 800° gleich tief, steigt dann allmählich, nach 1200° aber steil an und dieser Teil der Kurve passt sich dann dem ansteigenden Ast der Kurve A nach 1200° an.

Im folgenden sind einzelne der direkt erhaltenen Kurven wiedergegeben und kurz diskutiert.

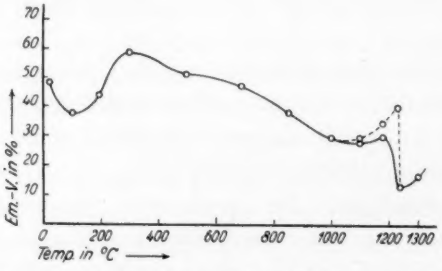


Fig. 2. Aluminiumhydroxyd bei 20° gefällt, *RdTh* nach 1 Stunde angelagert (Präparatgruppe III).

Der Anstieg bis 300° ist besonders deutlich ausgeprägt. Die punktierte Linie gibt die Messergebnisse bei nur 5 Minuten langem Erhitzen, die ausgezogene Kurve die Aktivitäten nach 15 Minuten. Die Umwandlung ist bei 1220° sehr rasch.

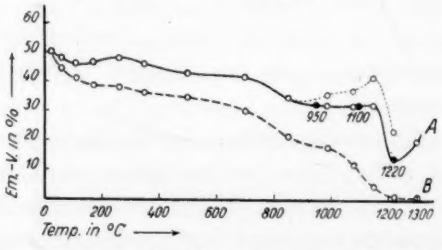


Fig. 3. Aluminiumhydroxyd bei 60° zusammen mit *RdTh* gefällt (Präparatgruppe IV).

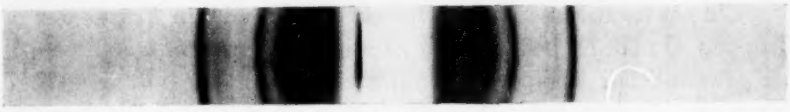
Der anfängliche Kurvenverlauf ist weniger stark ausgeprägt als bei Fig. 2. Zwischen 1000° und 1200° ist das kritische Temperaturintervall in dem die Umwandlung eintritt. Die obere punktierte Kurve

gibt die Aktivitäten bei 5 Minuten, die ausgezogene Kurve die bei 15 Minuten langem Erhitzen. Die unterste, gestrichelte Kurve B enthält die Zimmertemperaturwerte des EV. Sie entspricht also der Kurve B der schematischen Skizze.

Um auch auf röntgenspektrographischem Wege die Strukturänderung in dem gemessenen Temperaturbereich zu verfolgen, wurden von Herrn Dr. G. SCHULZE[1]) im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von diesen Präparaten gemacht.

Röntgenaufnahmen mit Präparat der Kurve 3.

1. Bei 950°: während 5 Stunden langen Erhitzens noch keine Umwandlung; reines γ-Al_2O_3[2]).



2. Bei 1100°: während einer Viertelstunde erhitzt; noch reines γ-Al_2O_3.

3. Bei 1100°: während 2 Stunden langen Erhitzens vollständig umgewandelt.

4. Bei 1220°: während einer Viertelstunde langen Erhitzens vollständig umgewandelt.

---

[1]) Herrn Dr. G. SCHULZE möchte ich auch hier für seine Liebenswürdigkeit herzlich danken. [2]) Die von BRILL in seiner röntgenographischen Untersuchung an Eisenkatalysatoren (Z. Elektrochem. **38** (1932) 670) angegebene Temperatur von ~ 930° für die Umwandlung γ in α-Al_2O_3 erscheint nach diesem Befund etwas zu tief.

Das Maximum bei 1100° ist sehr deutlich. Die punktierte Kurve zeigt wieder das *EV* bei 5 Minuten langem Erhitzen, die ausgezogene Kurve wie gewöhnlich die *EV*-Werte nach 15 Minuten und die unterste gestrichelte Kurve die jeweiligen *EV*-Werte bei Zimmertemperatur.

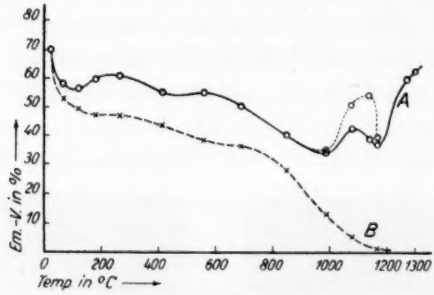


Fig. 4. Aluminiumhydroxyd bei 60° gefällt; *RdTh* nach 15 Minuten angelagert (Präparatgruppe VII).

Präparate der Gruppen I und II.

Ein etwas anderer Kurvenverlauf wurde bei den Präparaten der Gruppen I und II beobachtet, nämlich den kalt mitgefällten oder bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar nachdem mit dem *RdTh* versetzten Präparaten. Das EV dieser Präparate stieg beim Erhitzen im allgemeinen an und blieb bis etwa 700° ebenso hoch oder höher als der Anfangswert. Nach 700°, wo bei sämtlichen übrigen Präparaten (im ganzen wurden etwa 15 Präparate hergestellt), der Kornvergrösserung entsprechend, eine steilere Abnahme des EV erfolgt, war bei den hier genannten Präparatengruppen ein erneutes starkes Ansteigen der Aktivität zu beobachten. Wie dieser Effekt bei den kaltgefällten Präparaten, welche den radioaktiven Indikator in nicht zu übersehender, undefinierter Weise adsorbiert haben, zustande kommt, ist vorläufig nicht zu erklären. Die $\gamma-\alpha$-Umwandlung bei etwa 1200° ist aber auch bei diesen Präparaten deutlich zu beobachten.

Aufbewahren der Präparate über Trockenmitteln.

Ein Effekt, der beim Aufbewahren vom Aluminiumhydroxyd über Trockenmitteln eintritt, lässt sich am besten an Hand folgender Kurven beschreiben.

Von zwei gleich hergestellten Präparaten, es handelt sich um Präparatgruppe VII, wurde eines, VIIa, im Exsiccator über Calcium-

chlorid, das andere, VIIb, luftfeucht aufbewahrt. Das EV des luftfeucht aufbewahrten Präparates betrug bei Zimmertemperatur 70%, das des getrockneten 39%. Das EV sinkt also durch Austrocknung (oberflächliche Schrumpfung). Das EV der feucht aufbewahrten Präparate fällt beim Erhitzen bis 150° ab; die Präparate geben also

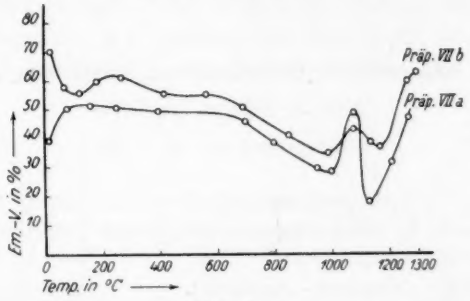


Fig. 5.

den oben diskutierten typischen Kurvenverlauf. Das EV der trocken aufbewahrten Hydroxyde steigt beim Erhitzen und die Präparate verhalten sich erst ab 300° den ersteren analog. Ab 300° verlaufen die beiden Kurven parallel. (Die γ—α-Umwandlung des Präparates VIIa ist besonders deutlich ausgeprägt. Dies hat aber nach den Erfahrungen bei den übrigen Präparaten mit der Austrocknung wahrscheinlich nichts zu tun: die Höhe des Maximums kann von Präparat zu Präparat recht verschieden sein.)

Dieser durch Austrocknung hervorgerufene Oberflächeneffekt, der nicht etwa auf einer Adsorption der Emanationsatome an der trockenen Oberfläche des Präparates beruht — er wird nämlich durch erneutes Befeuchten nicht etwa aufgehoben, sondern verstärkt (Weiterkristallisation) — verschwindet beim Erhitzen: dies ist vermutlich so zu verstehen, dass die äussere Hülle beim Erhitzen durch entweichenden Wasserdampf zerrissen und die innere Oberfläche freigelegt wird. Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt beim dreitägigen Stehen des Präparates über Phosphorpentoxyd. Das EV sinkt bis ungefähr 3%, und steigt schon beim Erhitzen auf nur 100° wieder auf etwa 40%.

Herrn Prof. O. Hahn, der mir durch seine Gastfreundschaft die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, danke ich für seine gütige Anleitung und sein stetes förderndes Interesse.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten.

(II. Mitteilung.)

Von

Konstanty Hrynakowski und **Marja Szmyt.**

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 35.)

Es wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in zwei Dreistoffsystemen untersucht, in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten, und zwar in den Systemen:

I. Salicylsäure—Harnstoff—Acetanilid.

II. Harnstoff—β-Naphthol—Acetamid.

Nach der Methode der thermischen Analyse wurde der Einfluss der dritten Komponente auf die Zweistoffverbindung untersucht. Man erhielt folgende Ergebnisse:

I. System. Das System Salicylsäure—Harnstoff—Acetanilid, in dem die kongruent schmelzende Additionsverbindung Salicylsäure—Harnstoff auftritt, enthält zwei eutektische Punkte: 1. Eutektikum der Zusammensetzung 54·0 Gewichtsproz. Acetanilid, 15·75 Gewichtsproz. Harnstoff, 30·25 Gewichtsproz. Salicylsäure und der Temperatur 78·5°. 2. Eutektikum mit 61·3 Gewichtsproz. Acetanilid, 3·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 35·7 Gewichtsproz. Salicylsäure und der Temperatur 73·2°.

II. System. Im System Harnstoff—β-Naphthol—Acetamid treten zwei kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auf, Harnstoff—β-Naphthol und Acetamid—β-Naphthol. Das Dreistoffsystem enthält zwei eutektische Punkte und einen peritektischen Punkt. 1. Eutektikum der Zusammensetzung 75·5 Gewichtsproz. β-Naphthol, 3·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 21·5 Gewichtsproz. Acetamid und der Temperatur 58·8°. 2. Peritektikum bei 56·5 Gewichtsproz. β-Naphthol, 12·5 Gewichtsproz. Harnstoff, 31·0 Gewichtsproz. Acetamid und 53·4°. 3. Eutektikum mit 38·0 Gewichtsproz. β-Naphthol, 14·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 48·0 Gewichtsproz. Acetamid und der Temperatur 43·5°.

Der Kristallisationsgang im Dreistoffsystem mit Peritektikum wird an Hand von Schnittdiagrammen ausführlicher diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in zwei Dreistoffsystemen besprochen:

I. Salicylsäure–Harnstoff–Acetanilid,

II. Harnstoff–β-Naphthol–Acetamid,

in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten.

Es handelte sich darum, den Einfluss der dritten Komponente auf die Verbindung zu untersuchen.

Wenn man von der Bildung einer Dreistoffverbindung absieht, treten hier zwei Möglichkeiten auf: 1. Das Dreistoffsystem $A\,B\,C$ mit der kongruent schmelzenden Zweistoffverbindung V zerfällt in zwei Teildreiecke, $A\,V\,B$ und $V\,A\,C$ (Fig. 1)[1]). Die Kristallisationskurve im Schnittdiagramm $A\,V$ weist zwei Äste auf, die sich in einem Punkte e, dem Eutektikum des Zweistoffsystems $A\,V$ schneiden.

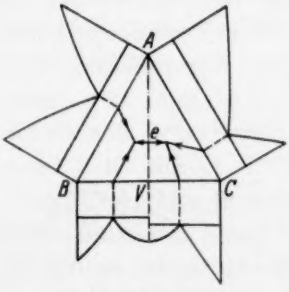


Fig. 1.

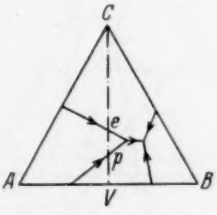


Fig. 2.

2. Die kongruent schmelzende Verbindung V geht im Dreistoffsystem zum Teil in den Fall einer unkongruent schmelzenden über; im Dreistoffsystem tritt in diesem Falle ein Peritektikum und ein Eutektikum auf. Die Kristallisationskurve des Schnittdiagrammes $A\,V$ (Fig. 2)[1]) besteht aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten s und t schneiden.

Eine ausführliche Beschreibung des Schnittdiagrammes $A\,V$ geben wir bei der Besprechung des Dreistoffsystems Harnstoff–β-Naphthol–Acetamid.

Versuchsteil.

Zu den Untersuchungen wurde die thermische Analyse angewandt[2]). Die Reinheit der Substanzen wurde durch Ermittlung ihrer Schmelzpunkte geprüft. Man erhielt für:

Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	den	Schmelzpunkt	131·8°
Acetanilid	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	„	„	114·8°
Salycilsäure	$C_6H_4 \cdot (OH) \cdot COOH$	„	„	156·6°
Acetamid	$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$	„	„	81·6°
β-Naphthol	$C_{10}H_7 \cdot OH$	„	„	123·0°

[1]) Masing, G., Ternäre Systeme. Leipzig 1933. S. 49. [2]) Hrynakowski, K. und Szmyt, M., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 150 bis 163. I. Mitteilung.

I. System: Harnstoff—Salicylsäure—Acetanilid.

Im Zweistoffsystem Harnstoff–Salicylsäure tritt eine kongruent schmelzende Verbindung auf, deren Zusammensetzung 1 Mol Harnstoff : 1 Mol Salicylsäure und deren Schmelzpunkt 110·0° beträgt[1]). Bei unseren Untersuchungen nach der Methode der thermischen Analyse wurde beobachtet, dass die Verbindung sich schon bei leichtem Überhitzen zersetzt, wobei lebhafte Gasentwicklung stattfindet ($CO_2\uparrow$) und sich Phenol bildet. Die Verbindung bildet mit den reinen Komponenten zwei Eutektika; 1. mit 21·0 Gewichtsproz. Harnstoff und dem Schmelzpunkt 102·8°, 2. mit 51·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 100·3°.

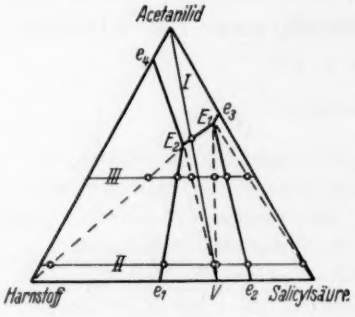


Fig. 3.

Das Zweistoffsystem Harnstoff—Acetanilid enthält ein Eutektikum mit 80·3 Gewichtsproz. Acetanilid und 102·0°[2]), das System Salicylsäure—Acetanilid eines mit 63·5 Gewichtsproz. Acetanilid und dem Schmelzpunkt 79·2°[3]).

Der Kristallisationsgang im Dreistoffsystem wird an Hand von drei Schnittdiagrammen besprochen (Fig. 3).

Fig. 4 stellt das Diagramm von Schnitt I dar[4]) längs der Verbindungslinie des Scheitelpunktes „Acetanilid"— mit Punkt „V", welcher der Verbindung Harnstoff—Salicylsäure entspricht.

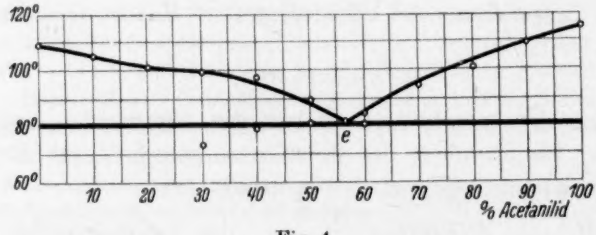


Fig. 4.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, deren Schnittpunkt der Konzentration 57·0 Gewichtsproz. Acetanilid

[1]) Kremann, R., Weber und Zechner, Ed., Monatsh. Chem **46** (1925) 193. [2]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chem. **13** (1933) 450. [3]) Hrynakowski, K. und Szmyt, M., Bisher unveröffentlicht. [4]) Mitarbeit von Herrn Leon Staśkiewich.

und der Temperatur 81·0° entspricht. Es ist dies der eutektische Punkt des Zweistoffsystems Acetanilid—Verbindung.

Fig. 5 stellt das Kristallisationsdiagramm eines Schnittes mit konstanten 5 Gewichtsproz. Acetanilid[1]) dar (Schnitt II, Fig. 3).

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten e_1 und e_2 schneiden. Punkt e_1 entspricht der Konzentration 48·5 Gewichtsproz. Salicylsäure und der Temperatur 98·0°, Punkt e_2 entspricht 74·0 Gewichtsproz. Salicylsäure und 102·0°. Längs me_1 kristallisiert aus den flüssigen Schmelzen primär Harnstoff, längs e_1e_2 die Verbindung Harnstoff—Salicylsäure, längs e_2n Salicylsäure.

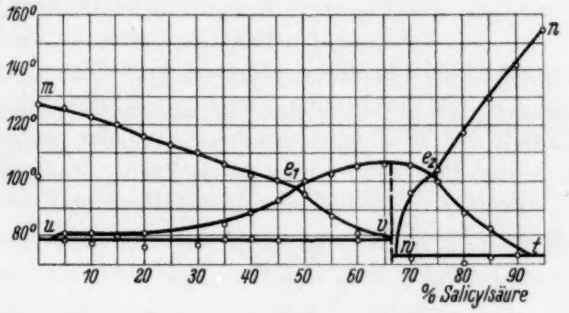


Fig. 5.

Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt bis Punkt u, dessen Konzentration 3 Gewichtsproz. Salicylsäure entspricht; längs dieses Astes kristallisiert während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven die eutektische Mischung Acetanilid—Harnstoff. In Punkt u wird von der Kurve die eutektische Gerade geschnitten, die bei 78·5° verläuft. Dann steigt die Kurve nach Punkt e_1 und fällt wieder zur eutektischen Geraden hin, die sie in Punkt v (mit 66·0 Gewichtsproz. Salicylsäure) schneidet. Längs ue_1v erfolgt sekundär die Ausscheidung der eutektischen Mischung Harnstoff—Verbindung. Bei 66·5 Gewichtsproz. Salicylsäure endet das Gebiet der eutektischen Temperatur 78·5° und in den Schmelzen mit mehr als 66·5 Gewichtsproz. Salicylsäure beträgt die eutektische Temperatur 73·2°. Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die eutektische Gerade in zwei Punkten: in Punkt w mit 67 Gewichtsproz. und t mit 93·2 Gewichtsproz. Salicylsäure. Längs we_2t kristallisiert

[1]) Mitarbeit von Fräulein Danuta Pniakówna.

sekundär die eutektische Mischung Verbindung—Salicylsäure. Längs der eutektischen Geraden dieses Konzentrationsgebietes befinden sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Restschmelze Kristalle der eutektischen Mischung Verbindung—Salicylsäure—Acetanilid.

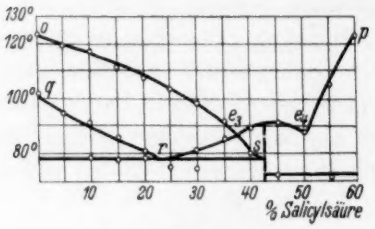


Fig. 6.

Das Schnittdiagramm von Schnitt III (Fig. 3) mit konstanten 40 Gewichtsproz. Acetanilid[1]) ist in Fig. 6 dargestellt.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in den Punkten e_3 (mit 36·7 Gewichtsproz. Salicylsäure und 86·4°) und e_4 (mit 51·5 Gewichtsproz. Salicylsäure und 88·5°) schneiden. Längs oe_3 kristallisiert primär Harnstoff, längs e_3e_4 — die Verbindung, längs e_4p — Salicylsäure. Die eutektische Gerade mit 78·5° wird von der Kurve der sekundären Kristallisation in den Punkten r und s geschnitten. Punkt r entspricht

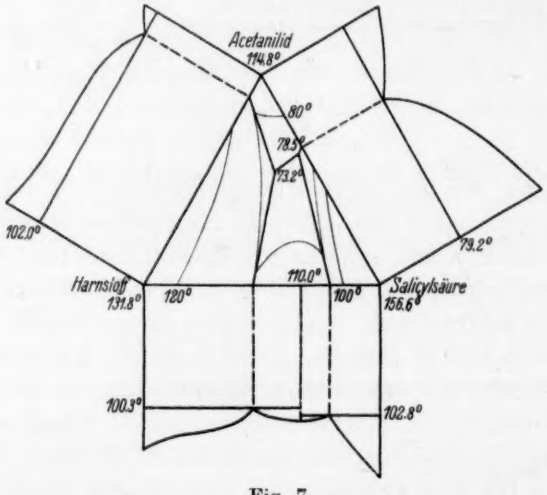


Fig. 7.

23·0 Gewichtsproz. Salicylsäure; längs qr kristallisiert die binäre eutektische Mischung Acetanilid—Harnstoff, längs re_3s — die eutektische Mischung Harnstoff—Verbindung. Punkt s entspricht 42·0 Gewichtsproz. Salicylsäure.

[1]) Mitarbeit von Fräulein Danuta Pniakówna.

Die eutektische Gerade von 78·5° endet bei der Konzentration 42·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, und es beginnt die eutektische Gerade von 73·2°. Es gelang uns nicht, in den Erstarrungskurven dieses Konzentrationsgebietes die zweiten Haltepunkte der Temperatur deutlich zu erfassen, da die Schmelzen zu Unterkühlungen neigten.

Nach Übertragung der Ergebnisse der Schnittdiagramme in das Konzentrationsdreieck erfolgte die Bestimmung der ternären eutektischen Punkte. Das Dreistoffsystem enthält zwei Eutektika: I. der Konzentration 54·0 Gewichtsproz. Acetanilid, 15·75 Gewichtsproz. Harnstoff und 30·25 Gewichtsproz. Salicylsäure. Seine Schmelztemperatur beträgt 78·5°. Das II. Eutektikum enthält 61·3 Gewichtsproz. Acetanilid, 3·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 35·7 Gewichtsproz. Salicylsäure und sein Schmelzpunkt beträgt 73·2°.

Fig. 7 stellt das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck des Systems dar; Schmelzen gleicher Kristallisationstemperatur sind durch Isothermen miteinander verbunden.

II. System: Harnstoff—β-Naphthol—Acetamid.

Das Zweistoffsystem Harnstoff–Acetamid enthält ein Eutektikum mit 36·5 Gewichtsproz. Harnstoff und dem Schmelzpunkt 53·2°[1]).

Die Komponenten Harnstoff und β-Naphthol bilden im Verhältnis 1 Mol Harnstoff : 2 Mol β-Naphthol eine kongruent schmelzende Verbindung, deren Schmelzpunkt 105·0° beträgt. Das Zweistoffsystem Harnstoff–β-Naphthol enthält zwei eutektische Punkte: 1. mit 11·5 Gewichtsproz. Harnstoff und dem Schmelzpunkt 101·0°, 2. mit 23·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 102·8°[1]).

Im System Acetamid–β-Naphthol tritt ebenfalls eine kongruent schmelzende Verbindung auf, deren Zusammensetzung 1 Mol Acetamid zu 1 Mol β-Naphthol und deren Schmelzpunkt 64·0° beträgt[2]). Das System enthält zwei eutektische Punkte: 1. mit 23·0 Gewichtsproz. Acetamid und dem Schmelzpunkt 62·0°, 2. mit 49·0 Gewichtsproz. Acetamid und 56·3°.

Fig. 8 stellt das Konzentrationsdreieck dieses Dreistoffsystems dar, in dem die unten besprochenen Schnitte angegeben sind. Punkt *D* entspricht der Verbindung Harnstoff–β-Naphthol, Punkt *F* der Verbindung Acetamid–β-Naphthol.

---

[1]) Hrynakowski, K. und Szmyt, M., Bisher unveröffentlicht. [2]) Kremann, R. und Auer, Monatsh. Chem. **39** (1918) 441.

Da in diesem Dreistoffsystem fünf Kristallarten kristallisieren, zerfällt das Konzentrationsdreieck in fünf Felder, die verschiedener primärer Kristallisation entsprechen. Aus den Schmelzen des Feldes: Harnstoff-e_1-P-E_2-e_5 kristallisiert primär Harnstoff; aus Schmelzen des Feldes e_5-E_2-e_4-Acetamid kristallisiert primär Acetamid. Das Feld

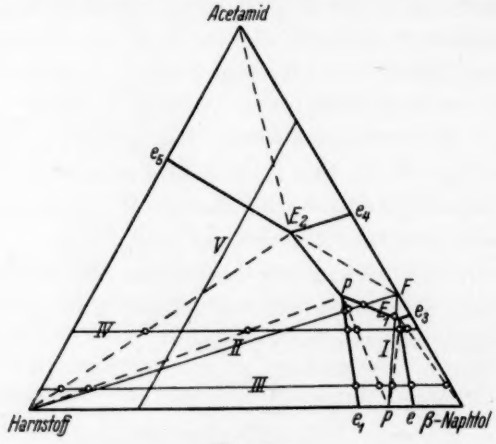


Fig. 8.

e_4-E_2-P-e_3 entspricht Schmelzen, aus denen primär die Verbindung F kristallisiert, das Feld e_3-E_1-e_2-β-Naphthol Schmelzen mit primärer Kristallisation von β-Naphthol, und das Feld e_2-E_1-P-e_1 Schmelzen mit primärer Kristallisation der Verbindung D.

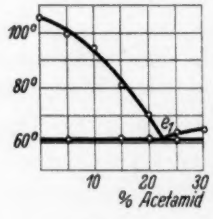


Fig. 9.

Fig. 9 stellt das Diagramm eines Schnittes von Punkt D nach Punkt F dar (Schnitt I, Fig. 8). Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in einem Punkte e_1 schneiden. Es ist dies der eutektische Punkt des Zweistoffsystems der beiden Verbindungen D und F. Seine Zusammensetzung beträgt 22·7 Gewichtsproz. Acetamid, 4·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 73·3 Gewichtsproz. β-Naphthol; sein Schmelzpunkt ist bei 61·5°. Längs De_1 erfolgt aus den Schmelzen primär die Ausscheidung von Kristallen der Verbindung D, längs Fe_1 — von Kristallen der Verbindung F. Alle Schmelzen erstarren bei der eutektischen Temperatur 61·5°.

Kompliziert ist der Kristallisationsgang in den Schmelzen, die Schnitt II (Fig. 8) entsprechen. Dieser Schnitt verbindet den Scheitel-

punkt „Harnstoff" mit Punkt „*F*". Sein Schnittdiagramm ist in Fig. 10[1]) dargestellt. Der Schnitt durchquert drei Felder verschiedener primärer Kristallisation *u* und die Kurve der primären Kristallisation besteht daher aus drei Ästen. Längs *Hs* kristallisiert primär Harnstoff, längs *st* — die Verbindung *D* (Harnstoff–β-Naphthol), längs *tF* — die Verbindung *F* (Acetamid–β-Naphthol). Da die Schmelzen, die diesem Schnitt entsprechen, jedoch nur Gemenge von Harnstoff und der Verbindung *F* enthalten, so kann die Verbindung „*D*", die sich primär längs des Astes *st* ausscheidet, nur dadurch entstehen, dass die Verbindung *F* zerfällt, und dann ihre Komponente — Naphthol mit Harnstoff die Verbindung *D* bildet. Punkt *t* entspricht der Konzentration 8 Gewichtsproz. Harnstoff. In Schmelzen, die mehr

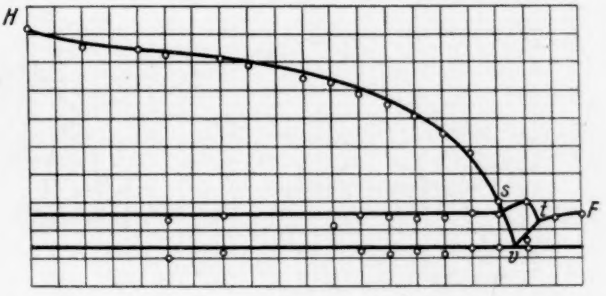


Fig. 10.

Harnstoff enthalten, zerfällt also die Verbindung *F* — sie geht in den Fall einer unkongruent schmelzenden Verbindung über, und im Konzentrationsbereich von 8 bis 14·5 Gewichtsproz. Harnstoff (Punkt *s*) erfolgt primär die Ausscheidung von kristallinischem *D*.

Die Kurve der sekundären Kristallisation verläuft zuerst horizontal bei der Temperatur 65·4° bis Punkt *s* und fällt dann nach Punkt *v*, welcher der Konzentration 13·5 Gewichtsproz. Harnstoff entspricht. Während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven erfolgt in diesen Schmelzen die Ausscheidung der eutektischen Mischung Harnstoff–Verbindung *D*. Von *v* steigt die Kurve der sekundären Kristallisation nach Punkt *t* und verläuft weiter wieder horizontal bei der Temperatur 61·5°. Aus den Schmelzen dieses Konzentrationsgebietes kristallisiert sekundär die eutektische

[1]) Mitarbeit von Fräulein Elzbieta Dolatkowska.

Mischung F—D. (Punkt v liegt auf der Verbindungslinie von Punkt D mit dem Peritektikum.)

Alle Schmelzen dieses Schnittes erstarren bei 53·5°, der peritektischen Temperatur. In dieser Temperatur findet folgende Reaktion statt:

$$\text{Harnstoff} + F \rightleftarrows \text{Schmelze } s + D.$$

Das Acetamid der flüssigen Schmelze reagiert mit Kristallen der Verbindung „D" (β-Naphthol—Harnstoff) und es bilden sich Kristalle der Verbindung „F" und Harnstoff.

Fig. 11 ist das Diagramm von Schnitt III[1]) (Fig. 9) mit konstanten 5 Gewichtsproz. Acetamid. Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Teilen, die sich in zwei Punkten a und b schneiden. Punkt a entspricht der Konzentration 73·5 Gewichtsproz.

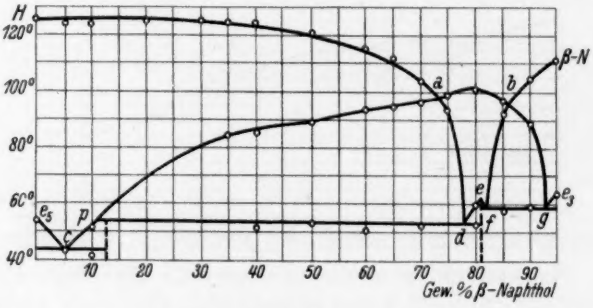


Fig. 11.

β-Naphthol und der Temperatur 98·0°. Längs Ha erfolgt die primäre Kristallisation von Harnstoff, längs ab — der Verbindung D. Punkt b entspricht der Konzentration 86·0 Gewichtsproz. β-Naphthol und 95·6°. Längs b β-Naphthol kristallisiert primär β-Naphthol.

Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt erst bis Punkt c, der 5 Gewichtsproz. β-Naphthol entspricht und schneidet die eutektische Gerade, die bei 43·5° verläuft. Aus Schmelzen mit bis 5 Gewichtsproz. β-Naphthol kristallisiert während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven die eutektische Mischung Harnstoff—Acetamid; aus Schmelzen des Konzentrationsbereiches von 5 bis 78·5 Gewichtsproz. β-Naphthol (Punkt d) erfolgt sekundär die Kristallisation der eutektischen Mischung Harnstoff—Verbindung D, längs de — die eutektische Mischung der beiden Verbindungen D

[1]) Mitarbeit von Herrn Feliks Kaczmarek.

und F. Punkt e entspricht der Konzentration 81·0 Gewichtsproz. β-Naphthol. Im Konzentrationsbereich von 11·5 bis 81·0 Gewichtsproz. β-Naphthol verläuft die peritektische Gerade mit 53·4°; in dieser Temperatur erfolgt die gleichzeitige Kristallisation von Harnstoff, Verbindung D und Verbindung F in einem Verhältnis, das dem peritektischen Punkt P entspricht.

Mit 81·0 Gewichtsproz. β-Naphthol beginnt eine eutektische Gerade, die bei 58·8° verläuft. Sie wird von der Kurve der sekundären Kristallisation in zwei Punkten f (81·5 Gewichtsproz. β-Naphthol) und g (93·5 Gewichtsproz. β-Naphthol) geschnitten. Längs ef kristallisiert die eutektische Mischung der Verbindungen D und F, längs fbg — die eutektische Mischung D und β-Naphthol, längs ge_3 — die

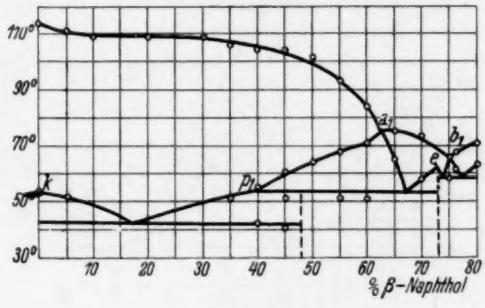


Fig. 12.

eutektische Mischung β-Naphthol und F. Während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven erfolgt die Kristallisation der ternären eutektischen Mischung D, β-Naphthol und F.

Fig. 12 stellt das Diagramm eines Schnittes (IV, Fig. 8) mit konstanten 20 Gewichtsproz. Acetamid dar[1]). Der Kristallisationsgang ist ähnlich wie in Schnitt III (Fig. 12), nur der mittlere Ast der Kurve der primären Kristallisation a_1b_1 weist kein Maximum mehr auf; die anfangs kongruent schmelzende Verbindung „D" ist hier schon in eine unkongruent schmelzende übergegangen.

Die Erstarrungskurven der Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 38·0 bis 47·0 Gewichtsproz. β-Naphthol enthalten vier Haltepunkte der Temperatur. Während der ersten Haltepunkte kristallisiert Harnstoff, während der zweiten Haltepunkte — die eutektische Mischung Harnstoff und Verbindung D, während des Halte-

[1]) Mitarbeit von Fräulein Bronistawa Knapikówna.

punktes bei 53·4° findet die peritektische Reaktion statt (siehe Gleichung S. 68) und die Schmelzen erstarren während der eutektischen Temperatur 43·5°, in der die gleichzeitige Ausscheidung der drei Kristallarten Harnstoff, Acetamid und Verbindung *F* erfolgt. Die Schmelzen, die dem Teildreieck *F*—Harnstoff—*D* entsprechen, erstarren bei 53·4° (siehe Besprechung von Schnitt III, S. 68).

In Fig. 13 ist das Diagramm des Schnittes V mit konstanten 25 Gewichtsproz. β-Naphthol (parallel zur Dreiecksseite Acetamid–Harnstoff) dargestellt[1]).

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt *t* mit 53·0 Gewichtsproz. Acetamid und der Temperatur 52·0° schneiden. Längs *Ht* befinden sich im Gleichgewicht

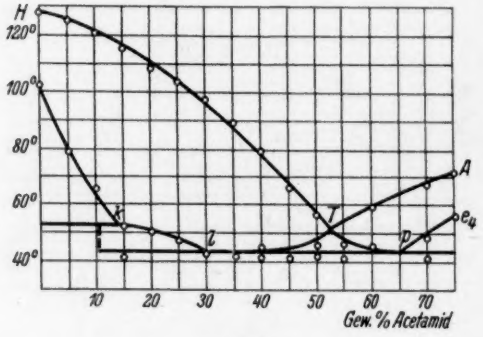


Fig. 13.

mit der flüssigen Schmelze Kristalle von Harnstoff; längs *ta* — Kristalle von Acetamid.

Die Kurve der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven fällt nach Punkt *k* (mit 13·5 Gewichtsproz. Acetamid) und schneidet hier die peritektische Gerade; aus Schmelzen mit bis 13·5 Gewichtsproz. Acetamid erfolgt sekundär die Ausscheidung der eutektischen Mischung Harnstoff—Verbindung *D*. Die Kurve fällt weiter nach Punkt *l* — längs *kl* erfolgt die Ausscheidung der eutektischen Mischung Harnstoff—Verbindung *F*. Im Punkt *l* (mit 30·0 Gewichtsproz. Acetamid) schneidet die Kurve die eutektische Gerade, die bei 43·5° verläuft. Im Konzentrationsbereich von 30·0 bis 65·5 Gewichtsproz. Acetamid, längs *ltp* kristallisiert sekundär die eutektische Mischung Acetamid–Harnstoff, längs pe_4 — Acetamid—Verbindung *F*.

[1]) Mitarbeit von Herrn Henryk Staszewski.

Die Schmelzen mit bis 11 Gewichtsproz. Acetamid erstarren in der peritektischen Temperatur 53·4°; Schmelzen des Konzentrationsbereichs von 11 bis 13·5 Gewichtsproz. Acetamid weisen vier Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven auf; während der dritten Haltepunkte findet die peritektische Reaktion statt, die vollständige Erstarrung erfolgt in der Temperatur 43·5°, in der die eutektische Kristallisation von Acetamid, Harnstoff und der Verbindung *F* stattfindet.

Nach Übertragung dieser Ergebnisse in das Konzentrationsdreieck erfolgte seine Bestimmung.

Das Dreistoffsystem Acetamid–β-Naphthol–Harnstoff zerfällt danach in zwei Teildreiecke, deren eines: β-Naphthol–Verbindung

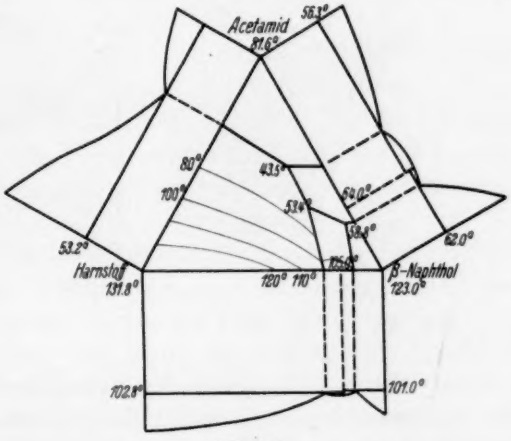


Fig. 14.

(Harnstoff–β-Naphthol–Verbindung) β-Naphthol-Acetamid ein Eutektikum aufweist, dessen Zusammensetzung 21·5 Gewichtsproz. Acetamid, 3·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 75·5 Gewichtsproz. β-Naphthol und dessen Schmelzpunkt 58·8° beträgt. Das Teildreieck Harnstoff–Verbindung (Acetamid–β-Naphthol)–Acetamid weist ein Peritektikum und ein Eutektikum auf. Die Zusammensetzung des Peritektikums beträgt 31·0 Gewichtsproz. Acetamid, 12·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 56·6 Gewichtsproz. β-Naphthol, seine Temperatur 53·4°, das Eutektikum enthält 48·0 Gewichtsproz. Acetamid, 14·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 38·0 Gewichtsproz. β-Naphthol, seine Temperatur beträgt 43·5°.

Fig. 14 stellt das vollständig bearbeitete Diagramm des Dreistoffsystems dar.

Das Raumdiagramm.

In Fig. 15b ist der Raum der primären Kristallisation der Verbindung Harnstoff–β-Naphthol abgebildet. Um die unteren Grenzen des Kristallisationsraumes deutlich zu zeigen, ist er in Fig. 15a umgekehrt dargestellt.

Die Fläche $ABPE$ wird von den Temperaturen des Gleichgewichtes zwischen flüssiger Schmelze und Kristallen der Verbindung gebildet. Die schraubenförmige Fläche AEe_2 grenzt an den Kristallisationsraum der binären eutektischen Mischung der Verbindung und

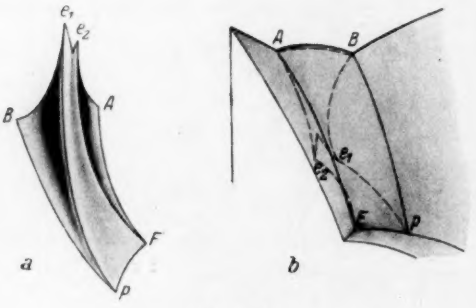


Fig. 15.

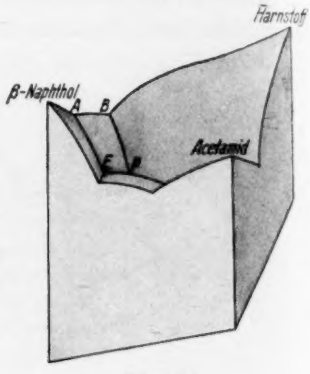


Fig. 16.

β-Naphthol. In der Fläche BPe_1 grenzt der Kristallisationsraum der Verbindung an den Raum der eutektischen Kristallisation von Harnstoff und der Verbindung, in der Einbuchtung e_1e_2PE an den Raum der eutektischen Kristallisation der beiden Verbindungen β-Naphthol—Harnstoff und β-Naphthol—Acetamid. Punkt P ist die Grenze der Existenz der Verbindung β-Naphthol—Harnstoff.

In Fig. 16 ist das vollständige Raumdiagramm des Dreistoffsystems dargestellt. Das Temperaturgefälle vom peritektischen zum eutektischen Punkt ist darin deutlich ersichtlich.

Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.
Juli 1935.

Bemerkungen zu den Arbeiten „Zur Theorie der Flotation".[1])

Von

Philipp Siedler.

(Eingegangen am 30. 6. 35.)

Herr Ian William Wark hat, um den Zeitverlust, der durch eine Korrespondenz zwischen Europa und Australien entstehen würde, zu vermeiden und in Anbetracht der weitgehenden Übereinstimmung unserer Auffassung über Laminar- und Linearheorie mich gebeten, zu einer Schlussbemerkung in dieser Zeitschrift das Wort zu ergreifen.

Ich möchte deshalb noch einmal und abschliessend unsere Auffassung über diese beiden Theorien präzisieren.

Die praktische Durchführung des Flotationsverfahrens erfordert, dass die in der Trübe suspendierten Erzteilchen eine hydrophobe Oberfläche besitzen. Diese wird auf dem unter den Bedingungen des Flotationsverfahrens (nasse Zerkleinerung) von Natur aus vollkommen benetzbaren Erzteilchen durch das Sammlerreagens erzeugt. Der Grad der Hydrophobie wird dabei durch die Grösse des Randwinkels bestimmt, der für die Flotation grösser als $\sim 40°$ sein muss. Die Wirksamkeit des Sammlers wächst mit der Grösse des Randwinkels. Randwinkel von etwa 180° sind bei diesen oder ähnlichen Systemen noch nicht beobachtet worden. Selbst das wasserabstossende Paraffin gibt gegenüber Wasser | Luft (in Wasser gemessen) nur einen Randwinkel von 105°.

Einer von Natur aus hydrophilen Grenzfläche können, nach Auffassung des Verfassers, hydrophobe Eigenschaften und damit die Möglichkeit der Ausbildung einer Dreiphasengrenzkante (fester Körper | Wasser | Luft) nur durch eine wasserabstossende Grenzschicht, nicht aber durch einen monomolekularen Faden oder Ring, verliehen werden. Der Randwinkel, d. h. der Winkel bei welchem die Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen in einem durch die Youngsche Gleichung rechnerisch erfassten Gleichgewicht stehen, kann sich danach sowohl im ruhenden System des Blasenhaftapparates, als erst recht im heftig bewegten System der Flotationsmaschine nur

[1]) Wark, I. W., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 265. Ostwald, Wo., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 393.

einstellen, wenn die Grenzflächenspannungen der drei beteiligten Phasen in der Nähe der Grenzkante nicht allzu stark veränderlich sind. Von der Konstanz der beteiligten Grenzflächenspannungen über einen hinreichend grossen Flächenbereich wird die Reproduzierbarkeit des in einem bestimmten Falle sich ausbildenden Randwinkels abhängen. So stellt sich z. B. an reinem, unter Wasser geschliffenem Bleiglanz bei ausreichender Äthylxanthogenatkonzentration immer der gleiche Randwinkel von 59° ein, gleichviel, ob verschiedene Stücke, verschieden grosse Luftblasen usw. gewählt werden. Wenn Ostwald Bakker, Kapillarität S. 69, zitiert, so kann ihm nur entgegengehalten werden, dass nicht nur an Bleiglanz, sondern an den verschiedensten sulfidischen Mineralien, die mit Äthylxanthogenat behandelt werden, sich zwischen Luft, Wasser und Mineraloberfläche stets ein und derselbe Randwinkel von 59° einstellt. Bei Behandlung mit anderen Sammlerreagentien zeigen sich andere, aber stets ganz bestimmte, für das betreffende Reagens charakteristische, Winkelwerte[1]).

Die von Wark und mir vertretene Auffassung, dass ein monomolekularer, dreikantiger Faden[2]) oder Ring zur Erklärung der Hydrophobie einer Grenzfläche und damit zur Ausbildung eines bestimmten, für ein Sammlerreagens charakteristischen Randwinkels nicht ausreicht, wird gestützt durch die experimentelle Feststellung, dass die Grösse des Randwinkels von der Konzentration des Sammlers unterhalb eines gewissen Grenzwertes abhängig ist, solange offenbar die Konzentration noch nicht zur vollkommenen Besetzung der Oberfläche beim Adsorptionsgleichgewicht ausreicht. Mit steigender Sammlerkonzentration wächst auch der Randwinkel bis zu einem für das Reagens spezifischen Höchstwert[3]).

Ostwalds Lineartheorie gibt hierfür keine Erklärung, denn der Randwinkel ist auch in diesem Falle von der Blasengrösse unabhängig[4]). Ebenso spricht auch die Tatsache, dass sich der Endwert des Randwinkels erst nach einer von der Konzentration des Sammlers abhängigen Verweilzeit einstellt, dafür, dass nicht nur bevorzugte Bezirke, wie Ecken, Kanten und Gitterstörungsstellen — die wohl dabei in kürzester Frist abgesättigt werden — sondern die ganze Oberfläche besetzt wird.

---

[1]) Wark, I. W. und Cox, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1932**, Nr. 461, S. 20, 21. Siedler, Ph., Kolloid-Z. **68** (1934) 89ff. [2]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **68** (1934) 107. [3]) Siedler, Ph., Kolloid-Z. **68** (1934) 94. [4]) Wark, I. W., Z. physik. Chem. (A) **173**, 273.

Falls das flotierende Bleiglanzteilchen mit einer Würfelfläche an die Luftblase grenzt und die Dreiphasengrenzkante den Kanten entlang verläuft, so lässt sich das aus geometrischen Betrachtungen leicht erklären.

Ich bemerke hier ausdrücklich, dass das von OSTWALD „der Objektivität halber von PH. SIEDLER übernommene Schema einer laminaren oder Filmflotation" (Fig. 1[1])) wohl einer früheren Anschauung entsprach, aber schon längst auf Grund experimenteller Ergebnisse von mir verlassen und durch das Schema Fig. 2[2]) ersetzt worden ist, welches allein meiner jetzigen Auffassung Rechnung trägt.

Nach Ansicht des Verfassers ist die praktisch vollständige Besetzung der gesamten Oberfläche der zu flotierenden Erzteilchen mit Sammlermolekülen weder eine technische, noch eine physikalische Verschwendung, sondern eine Notwendigkeit. Es ist zwar denkbar, dass in bestimmten Fällen auch ohne maximale Besetzungsdichte ein zur Flotation noch ausreichender Randwinkel erreicht werden kann. Im allgemeinen werden aber bei der technischen Durchführung des Flotationsverfahrens Sammlermengen angewandt, die trotz ihrer Geringfügigkeit ein Vielfaches der Menge betragen, welche zur Erzielung der maximalen Besetzungsdichte der Oberfläche der zu flotierenden Teilchen notwendig sind[3]).

Durchaus nicht alle im Sinne OSTWALDS triphil gebauten Substanzen sind gute Sammler[4]). Die „triphile" Konstitution reicht also zur Erklärung besonders guter Sammlerwirkung nicht aus. An sich ist es übrigens durchaus nicht erstaunlich, dass den verschiedenartigen Anforderungen, die ein guter Sammler erfüllen muss, nur eine kleine Zahl ähnlich gebauter Reagenzien gerecht werden kann.

OSTWALD hat den experimentellen Beweis, dass ein monomolekularer Faden oder Ring auf einer im übrigen vollkommen benetzbaren Oberfläche die Ausbildung eines Randwinkels ermöglicht, vorläufig nicht erbracht. Paraffinbänder auf Würfeln[5]) aus unbekanntem Material können jedenfalls nicht als experimenteller Nachweis in diesem Sinne anerkannt werden.

[1]) OSTWALD, WO., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 393. SIEDLER, PH., Kolloid-Z. **60** (1932) 323. [2]) OSTWALD, WO., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 393. SIEDLER, PH., Kolloid-Z. **68** (1934) 101. [3]) GAUDIN, A. M., GLOVER, H., HANSEN, M. S. und ORR, C. W., Flotation-Fundamentals (Part I) **1928**, 20. Vgl. auch SIEDLER, PH., Kolloid-Z. **60** (1932) 319. [4]) SIEDLER, PH., Kolloid-Z. **68** (1934) 101. OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **68** (1934) 105. [5]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **60** (1932) 331.

Verfasser bezweifelt nicht die Möglichkeit einer linearen Adsorption im Sinne von SCHWAB und PIETSCH[1]), sondern lediglich, dass sie die Ausbildung eines Randwinkels und damit den Flotationsvorgang erklärt.

Das von OSTWALD beklagte Missverständnis, das über die Ausbildung von Randwinkeln an Wasser- und Essigsäuretropfen auf Bleiglanzflächen entstanden sein soll, wurde durch eine briefliche Erörterung längst geklärt. Da OSTWALD seine Versuche, die er uns entgegenhielt, an trockenen Schliffen ausgeführt hatte, so wurden sie von uns unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Unter Wasser geschliffene Stücke zeigten dagegen keinen Randwinkel. Die von OSTWALD angezogenen Versuche mit Trockenschliffen haben aber für die Erklärung des Flotationsphänomens keinerlei Bedeutung und besagen selbstverständlich nicht, dass Wasser oder Essigsäure in wässeriger Trübe Sammler seien. WARK sowohl als der Verfasser — und das dürfte die Ansicht aller Kenner des Flotationsvorganges sein — bezeichnen als Sammler nur solche Substanzen, welche dem in Wasser suspendierten Erz Hydrophobie verleihen.

Die Entscheidung über Klarheit und Eindeutigkeit der Ausdrucksweise überlässt der Verfasser gern dem Urteil des Lesers der über dieses Thema veröffentlichten Arbeiten.

---

[1]) SCHWAB, G. M. und PIETSCH, E., Z. Elektrochem. **35** (1929) 573; desgleichen PIETSCH, E., KOTOWSKI, A. und BEREND, G., Z. Elektrochem. **35** (1929) 582.

Über die cis-Zimtsäuren.

Von

Julius Meyer.

(Eingegangen am 2. 8. 35.)

Die Ansichten, dass die drei cis-Zimtsäuren chemisch isomer seien, sind experimentell nicht genügend begründet und von den meisten Forschern aufgegeben. Es spricht alles dafür, dass hier chemische Identität und Polymorphie vorliegt.

In einer Untersuchung, die Fr. Eisenlohr und W. Hass[1]) unter der gleichen Überschrift veröffentlicht haben, kommen die beiden Verfasser zu dem Schluss, dass die drei cis- oder Allo-Zimtsäuren von den Smp. 42°, 58° und 68° zueinander nicht im Verhältnis der Polymorphie stehen, sondern dass sie miteinander isomer seien und dass diese drei Modifikationen voneinander durch eine Art „Rotationsisomerie" mit geringen Energiedifferenzen verschieden seien. Dieser Schluss steht nun im Gegensatz zu den Ergebnissen der Untersuchungen der letzten Zeit und zu den Ansichten der meisten Forscher, die sich auf diesem Gebiete aufklärend betätigt haben. E. Biilmann[2]) vertritt seit jeher den Standpunkt, dass die drei Allozimtsäuren chemisch identisch und nur polymorphe Formen derselben chemischen Substanz sind. C. Weygand, der in früheren Veröffentlichungen die Verschiedenheit der drei cis-Zimtsäuren wohl auf eine besondere neue Art von Isomerie zurückzuführen gesucht hatte, ist jetzt von dieser Ansicht abgekommen, wie seine Veröffentlichung „Über die metastabilen Modifikationen der cis-Zimtsäure"[3]) und briefliche Äusserungen beweisen. Auch die Schlüsse, die Jul. Meyer und K. Pukall[4]) früher aus photochemischen Versuchen gezogen hatten, haben sich nicht als genügend stichhaltig erwiesen, und die neuesten Versuche von Jul. Meyer und W. Pfaff[5]) sprechen ganz eindeutig für die polymorphen Beziehungen zwischen den drei cis-Formen. Nach diesen Versuchen, die Fr. Eisenlohr

[1]) Eisenlohr, Fr. und Hass, W., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 249.
[2]) Biilmann, E., Dansk Vidensk. Selsk., mat. fysiske Medd. **12** (1932) Nr. 4.
[3]) Weygand, C. und Baumgärtel, H., Ber. Dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 693.
[4]) Meyer, J. und Pukall, K., Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 360.
[5]) Meyer, J. und Pfaff, W., Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 382.

und W. Hass noch nicht berücksichtigt haben, liefern die drei Allozimtsäuren bei sorgfältigem Arbeiten identische Schmelzen, die bei Ausschluss von Impfkeimen und selbst bei stärkster Unterkühlung keine Neigung zur Kristallisation aufweisen, und aus denen je nach der Art der Impfung die gewünschte Modifikation auskristallisiert werden kann. Aber auch die Versuche von Eisenlohr und Hass zwingen nicht notwendig zu der Annahme, dass die Verschiedenheit der drei cis-Zimtsäuren nicht auf Polymorphie, sondern auf eine neue, noch ungeklärte „Rotationsisomerie" zurückzuführen ist. Im Gegenteil erbringen Eisenlohr und Hass zu den früheren Beweisen für die chemische Identität der Moleküle der drei Formen noch einen neuen, indem sie das Dipolmoment für die drei cis-Zimtsäuren übereinstimmend zu $\mu = 1{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$ bestimmen.

Aus dem gesamten bisher vorliegenden Versuchsmaterial ziehen wir im Gegensatz zu Eisenlohr und Hass und in Übereinstimmung mit E. Biilmann, C. Weygand, de Jong u. a. den Schluss, dass die Moleküle der drei cis-Zimtsäuren chemisch vollständig identisch sind, dass sie identische Schmelzen und Lösungen liefern und dass sie sich im festen Zustande nur durch verschiedene Raumgitteranordnungen, also durch Polymorphie voneinander unterscheiden.

Breslau, Allgemeines chemisches Inst. der Universität u. Techn. Hochschule.

Bücherschau.

Nord, F. F. und Weidenhagen R., Ergebnisse der Enzymforschung. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. IV. Bd. XII, 391 S. 19 Fig. im Text. Geh. 29.— RM., Lwd. 31.— RM.

Durch die alljährlich erscheinenden Ergebnisse der Enzymforschung, von denen jetzt der vierte Band vorliegt, wird es auch den in ihrer Arbeitsrichtung fernerstehenden Chemikern ermöglicht, die Entwicklung, die dies wichtige Gebiet nimmt, zu verfolgen. Gerade für den Physikochemiker ist es schwierig, hier mitzukommen, weil ihm häufig die notwendige Literatur nicht zur Verfügung steht. Der Inhalt des Bandes ist durch die folgenden Titel der Aufsätze gekennzeichnet: Henry Borsook, Pasadena, Cal.: Reversible and reversed enzymatic reactions. — Henry Tauber, New York, N. Y.: Activators and Inhibitors of Enzymes. — Theodor Bersin, Marburg (Lahn): Thiolverbindungen und Enzyme. — R. Ammon, Berlin: Die Cholinesterase. — St. J. v. Przyłęcki, Warschau: Über die intracelluläre Regulierung der Enzymreaktionen mit besonderer Berücksichtigung der Amylasewirkung. — Albert Hesse, München: Über die Verwendung von Enzymen in der Industrie. II. Teil. Neuere Arbeiten über die Wirkung von Enzymen in der Bäckerei. — Maurice Beau, Paris: La Présure et la Coagulation du Lait. — O. Meyerhof, Heidelberg: Über die Intermediärvorgänge bei der biologischen Kohlehydratspaltung. — A. J. Kluyver, Delft (Holland): Die bakteriellen Zuckervergärungen. — J. Bodnár und Ladislaus Barta, Debrecen (Ungarn): Die biochemischen Vorgänge bei der Tabakreifung (Trocknung und Fermentierung). — Douglas C. Harrison, Sheffield: The Dehydrogenases of Animal Tissues. — Th. Wagner-Jauregg, Heidelberg: Lactoflavin (Vitamin B_2) und Fermentvorgänge. — Keita Shibata, Tokyo: Cytochrom und Zellatmung. — E. Newton Harvey, Princeton, N. J.: Luciferase, the enzyme concerned in luminescence of living organisms.

Alle Aufsätze sind vorbildlich klar geschrieben. Für ihr Verständnis sind keine Spezialkenntnisse vorausgesetzt.

Ein physikalisch-chemisches Thema im engeren Sinne behandelt Borsook, nämlich die thermodynamische Berechnung von Gleichgewichten und Redoxpotentialen, die sich unter der Wirkung von Enzymen einstellen, auf Grund des Nernstschen Theorems, und den Vergleich mit der experimentellen Erfahrung, der teilweise zu vorzüglicher Übereinstimmung führt (Fumarsäure—Bernsteinsäure-Gleichgewicht), teilweise gestattet, unzuverlässiges experimentelles Material auszuscheiden (Cystein—Cystin-Gleichgewicht). Ebenfalls von physikalisch-chemischem Interesse sind die dort untersuchten enzymatischen Reaktionen, die von anderen damit gekoppelten Reaktionen in einer Richtung getrieben werden, die der Richtung zum Gleichgewicht entgegengesetzt ist (reversed reactions). Der Aufsatz von Tauber und insbesondere der von Bersin zeigt, dass man bei den enzymatischen Reaktionen mit dem, was man unter Aktivierung und „Vergiftung usw." versteht, schon etwas weiter im Verständnis gediehen ist, als bei den zum Teil sicherlich verwandten Erscheinungen der makro-heterogenen Katalyse.

Aus dem Meyerhofschen Aufsatz sei das merkwürdige Gleichgewicht herausgegriffen, das sich auf dem Wege der Milchsäurebildung aus Zucker zwischen

Hexosephosphorsäure und Triosephosphorsäure enzymatisch schnell einstellt. Die nach der VAN 'T HOFFschen Reaktionsisochore berechnete Wärmetönung (14 kcal) stimmt mit der thermisch gemessenen überein und zeigt, dass es auch schnell verlaufende endotherme enzymatisch katalysierte Reaktionen gibt.

Für die Reaktionskinetik biologischer Oxydationsprozesse sind die in den Aufsätzen von HARRISON, WAGNER-JAUREGG und SHIBATA behandelten Dinge von grundlegender Bedeutung.

Die Beispiele physikalisch-chemischer Art liessen sich noch beliebig vermehren. Sie sollten nur zeigen, dass hier eine Sammlung von Arbeiten vorliegt, die auch vom engeren Fachstandpunkt alle Aufmerksamkeit verdient.

K. F. Bonhoeffer.

Zart, A., Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide und Stapelfaser. Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, II 4. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. 118 S. 57 Fig. im Text. Brosch. 9.80 RM.

Bei der heutigen Aktualität aller mit der Kunstseide zusammenhängenden Probleme begrüsst man es sehr, wenn die Literatur darüber um einen zusammenfassenden Überblick bereichert und damit das Blickfeld nicht unwesentlich erweitert wird. Der Vorteil der vorliegenden Schrift liegt darin, dass auf kleinstem Raum eine fast unglaublich erscheinende Menge Material (das Literatur-Verzeichnis umfasst etwa 370 Nummern) in recht übersichtlicher Form geboten wird. Sie ist dementsprechend hauptsächlich referierenden Charakters. Dabei treten die wissenschaftlichen Fragestellungen gegenüber den rein technisch-betrieblichen in den Vordergrund. Hingewiesen sei auf den interessanten Abschnitt „Stapelfaser".

Rogowski.

Bibliografia Medica Argentina, Año 1934. Buenos Aires, Comité de Información Bibliografica de la Facultad de Ciencias Medicas.

Die Medizinische Fakultät sandte uns eine Zusammenstellung der argentinischen medizinischen Fachliteratur zu, in der die allgemein interessierenden Arbeiten mit einer etwa im Rahmen eines Zentralblattreferats gehaltenen Inhaltsübersicht charakterisiert sind. Diese Bibliographie zeigt die grosse Aktivität der argentinischen Wissenschaftler, und wenn die referierten Arbeiten natürlich auch grösstenteils Gebieten entstammen, die den Lesern unserer Zeitschrift ferner liegen, so findet sich doch auch die Chemie in einem besonderen Kapitel und hier und da auch in den rein medizinischen Teilen vertreten.

Da das gleichzeitig in Deutsch, Englisch und Französisch erschienene Verzeichnis zu dem Zweck herausgegeben ist — und weiter alljährlich herausgegeben werden soll — die Kenntnis dieser Arbeiten zu verbreiten, so darf angenommen werden, dass Interessenten es vom Herausgeber, dem Dekan der medizinischen Fakultät der Universität Buenos Aires, Herrn Prof. BULLRICH, auf Wunsch zugesandt erhalten werden. Für den Leser unserer Zeitschrift werden freilich die ihn angehenden Arbeiten im Chemischen Zentralblatt referiert, so dass die Bibliographie für ihn weniger Unterrichtung über einzelne Untersuchungen als eine Zusammenfassung der stattlichen Leistungen der argentinischen wissenschaftlichen Medizin darstellt.

Bodenstein.